N° D'ORDRE

16

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Besançon

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

R. P. JACQUEMAIN

Pharmacien
Ingénieur-chimiste I. C. P.
Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE : *Recherches sur la pyrogénation des bois dans le vide.*

DEUXIÈME THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

soutenues le 4 MAI 1929 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDIER, doyen..... *Président*
TISSIER..... } *Examinateurs*
TOURNEUX ..... }

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

29, rue Claude Pouillet, 29

1929

N° D'ORDRE

16

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Besançon

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

R. P. JACQUEMAIN

Pharmacien
Ingénieur-chimiste I. C. P.
Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE : *Recherches sur la pyrogénation des bois dans le vide.*

DEUXIÈME THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

---

soutenues le devant la Commission d'examen

MM. CHAUDIER, doyen..... *Président*
TISSIER..... } *Examinateurs*
TOURNEUX..... }

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

29, rue Claude Pouillet, 29

—

1929

UNIVERSITÉ DE BESANÇON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. CHAUDIER (✻, ✪ I.).

Assesseur

M. PARMENTIER (✻, ✪ I., C. ❀).

Professeurs

M. LEBEUF (O. ✻, ✪ I.), *Astronomie.*
M. BACHELIER (✪ I.), *Calcul différentiel et intégral.*
M. HAAG (✪ I.), *Mécanique rationnelle et appliquée.*
M. CHAUDIER (✻, ✪ I.), *Physique.*
M. TOURNEUX (✠, ✠, ✪ A.), *Chimie générale.*
M. TISSIER (✻, ✪ I.), sénateur, *Chimie appliquée.*
M. JOANNIS (✪ A.), *chargé du cours.*
M. FOURNIER (✻, ✪ I. ❀), *Géologie et Minéralogie.*
M. MARCEAU (✪ I.), *Zoologie.*
M. PARMENTIER (✻, ✪ I. C. ❀), *Botanique.*
M. EBERHARDT (✻, ✪ I.), *Botanique agricole.*
M. ARCAY (✪ I., ✠), *Chronométrie.*
Secrétaire de l'Université : M. LE MEN (✪, ✠).
Secrétaire des Facultés : M. CASTELLA (✠, ✠, ✪).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A

MONSIEUR L. TISSIER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

SÉNATEUR

Respectueux hommage

Que M. Chaudier, Doyen de la Faculté des Sciences de Besançon, qui a mis à ma disposition les instruments de physique de son laboratoire, M. Tourneux, Professeur de Chimie Générale, et M. Joannis, Chargé du Cours de Chimie Appliquée, qui, par leur bienveillance et leurs conseils éclairés, ont facilité mes recherches, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546501_0063

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR LA

PYROGÉNATION DU BOIS SOUS PRESSION RÉDUITE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

En 1835, Dumas et Péligot en France, Reichenbach en Allemagne, après une étude approfondie du goudron de bois, en isolaient les constituants principaux. Depuis, la liste de ces constituants n'a cessé de croître. En 1923, Hawley (1) en citait plus de 65 et plus récemment, en 1926, Jedlika et Pokorny (2) en identifiaient encore de nouveaux.

Cependant, si les produits de la distillation des bois sont parfaitement connus et identifiés, il n'en est pas de même des réactions qui leur donnent naissance. Les expériences sur ce sujet sont des plus récentes et nos connaissances encore élémentaires.

Les raisons de cette ignorance sont ;

A) La complexité de la matière première dont la composition est imparfaitement connue.

B) La grande diversité des facteurs influant sur la pyrogénation.

A) En effet, il ne faut pas se dissimuler que nous n'avons que des données bien vagues sur la composition immédiate des tissus végétaux.

Frémy (3) et Dragendorf (4) traitant le bois par la liqueur de Schweitzer réussirent à en dissoudre une partie qui fut identifiée avec la cellulose du coton.

La partie insoluble, conservant la forme des vaisseaux ligneux, fut nommée vasculose. On remarqua bientôt que ce produit n'était pas homogène et qu'après traitement convenable par divers agents chimiques, les acides en particulier, une partie pouvait se dissoudre dans la liqueur de Schweitzer ; on lui donna le nom de para-cellulose.

Puis on sépara les hémicelluloses (pentosanes, hexosanes) et d'autres composés de moindre importance, résines, matières pectiques, tannins.

Avons-nous fait de grands progrès depuis cette époque ?

Les chercheurs, poursuivant les travaux dans le sens indiqué par Frémy, Urbain, Dragendorf, se sont ingéniés à trouver : soit des solvants permettant d'isoler les constituants du bois, soit des agents susceptibles de détruire certains éléments sans altérer sensiblement les autres.

Est-ce là la bonne voie ? Il est permis d'en douter car il est difficile de concevoir que des réactifs, aussi énergiques que ceux que nous allons brièvement indiquer, n'exercent aucune action sur certains des composés en présence tout en détruisant les composés voisins, d'autant plus que tous ces composés semblent intimement mélangés.

Ce point de vue critique envisagé, comment opérer ? Il est difficile d'imaginer d'autres méthodes que celles actuellement en usage et il ne faut pas dénier toute valeur à celles-ci puisque, bien que très différentes elles conduisent sensiblement aux mêmes résultats.

Quoi qu'il en soit, à l'heure actuelle, on admet la présence dans le bois :

1° De la lignine (ex-vasculose de Frémy) ;

2° Des celluloses diverses α, β, γ (ex-cellulose et para-cellulose) ;

3° D'hémicelluloses ;

4° De matières diverses, tannins, matières pectiques, résines, etc.

Nous allons donner d'abord les définitions, les modes d'obtention et les caractères de ces constituants.

1° Lignine.

a) Définition :

D'après Wislicenus (5) c'est « l'ensemble provenant de l'adsorption de la sève de construction du cambium par les fibres cellulosiques ».

b) Obtention :

En général la lignine est isolée par destruction des autres constituants du bois ; il me suffira de citer les procédés de Willstätter, 1913 (6) — Hagglund, 1923 (7) — Wenzl, 1924 (7).

Ces trois procédés utilisent l'acide chlorhydrique, plus ou moins concentré, employé pur, ou additionné de déshydratants tel que l'anhydride phosphorique pour dissoudre les constituants du bois et obtenir la lignine inattaquée.

Wender, 1915 (9) — Klason, 1923 (10) — Schwalbe, 1925 (11) emploient l'acide sulfurique pur, dilué ou additionné d'acide chlorhydrique.

Powel et Whittaker, 1924 (12) traitent le bois par la soude qui dissout la lignine et la reprécipitent ensuite par neutralisation.

c) Propriétés physiques :

L'aspect de la lignine diffère suivant le procédé d'extraction. Sa teinte va du jaune clair au brun foncé.

d) Propriétés chimiques :

La constitution de la lignine est très controversée. De nombreuses formules sont présentées :

Celles de Cross et Bevan (13), de Klason différenciant l'α et β lignine (14), de Willstätter et Kalb (15). Toutes ont leurs avantages et il est difficile à l'heure actuelle de se faire une opinion certaine.

2° Celluloses.

a) Définition :

D'après Persoz et Beltzer (16) « l'ossature des cellules organiques est constituée par de la cellulose ».

On distingue :

La cellulose normale α résistant aux agents hydrolysants et de blanchiment. C'est le constituant principal de la cellulose industrielle.

La cellulose oxydée β qui est solubilisée par action des oxydants et des hydrolysants.

La cellulose γ semblable à l'α cellulose mais s'en différenciant en ce qu'elle donne des hydrates de carbone simples sous l'action des enzymes, des alcalis et des acides dilués.

En général, dans la nature, la cellulose est rarement pure (coton), mais plus ou moins imprégnée de substances diverses ; elle forme les cuto, adipo, subéro celluloses.

D'après Schwalbe et Becker (17), la cellulose du bois est formée d'un mélange de celluloses α, β et γ.

b) Préparation :

On utilise habituellement le coton qui est de la cellulose presque pure ; cependant on peut extraire la cellulose du bois par diverses méthodes analytiques ou industrielles : Cross et Bevan, 1911 (18) — Kalb et Schœller, 1923 (19) — Schmidt-Groumann, 1921 (20).

Dans ces méthodes analytiques, on solubilise les matières incrustantes par le chlore, le phénol bouillant ou le bioxyde de chlore.

Industriellement, on utilise dans le même but le sulfite ou la soude.

c) Propriétés physiques :

La cellulose a l'aspect d'une masse blanche amorphe, sans saveur ni odeur.

d) Propriétés chimiques :

Comme pour la lignine, les auteurs proposent de nombreuses formules, mais il semble que bientôt la clarté se fera sur ce point. Les formules principales sont celles de : Cross et Bevan (21), Green (22), Irvine (23).

3° Hémicelluloses.

a) Définition :

« Les hémicelluloses sont des hydrates de carbone condensés et polymérisés de la classe des pentoses et hexoses ; les principales sont : les xylane, glucosane, arabane, galactane et mannane donnant à l'hydrolyse les sucres correspondants (24). »

b) Préparation :

La préparation des hémicelluloses est assez délicate car ces produits s'hydrolysent facilement. Par extraction à l'eau et précipitation ultérieure à l'alcool on obtient bien des gommes, mais elles sont hydrolysées en partie.

Pour le dosage, on emploie la méthode de Tollens (indice de furfurol) légèrement modifiée (25).

c) Propriétés :

Les propriétés des hémicelluloses sont intermédiaires entre celles des hydrates de carbone inférieurs, glucose, amidon, et celles des celluloses proprement dites.

Matières diverses.

Matières pectiques, tannins, résines, cendres, etc. Ce groupe peu important, peu connu, n'a pas tenté les chercheurs.

De ce que nous venons de voir il résulte que le bois est un produit des plus complexes. Pour saisir le mécanisme de sa décomposition par la chaleur il est donc logique d'étudier séparément la pyrogénation des composants.

1° Distillation de la cellulose.

Klason, Heidenstam et Norlin (26) ont distillé diverses celluloses et n'ont obtenu que des traces d'alcool méthylique, peu d'acétone, 2 à 4 % d'acide acétique, 30 à 40 % de charbon, 26 à 36 % d'eau, 4 à 7 % de goudron contenant peu de phénols.

Erdmann et C. Schœfer (27) ont obtenu 5 % de goudrons, 42 % d'eau acide, des gaz contenant 11,5 % d'H, 66 % CO, 19 % CH^4, et du charbon. Des eaux acides ils retirent de l'acétone, de l'aldéhyde formique, du furfurol, de l'oxyméthyl furfurol et du maltol.

Pictet, Sarazin et Crämer (28) en distillant la cellulose dans le vide ont obtenu la lévuloglucosane de Tanret.

2° Distillation de la lignine.

« La décomposition pyrogénée de la lignine est mal connue : réalisée par Houser et Skiöldebrand elle donne 1,3 % d'acide acétique, 0,2 % d'acétone, 0,9 % d'alcool méthylique, 13 % de goudrons, 50 % de charbon. Klason signale 15 % de goudrons phénoliques. Fischer et Schrader obtiennent 12,5 % de goudrons contenant eux-mêmes 86 % de constituants solubles dans la soude » (Lichtenberger (30).

La distillation dans le vide a été étudiée par Fischer et Tropsch (31) dans un travail sur lequel nous reviendrons. Ces auteurs ont

mis en évidence la formation relativement importante des phénols et des acides dans la distillation de la lignine.

Enfin A. Pictet et Gaulis (32) ont recommencé la distillation dans le vide de la lignine. Leurs résultats ne sont entièrement publiés qu'en ce qui concerne les carbures. L'étude des constituants phénoliques se poursuit. Les auteurs ont déjà signalé la présence de l'eugénol.

3° Distillation des hémicelluloses.

« Bergström, travaillant sur les gommes de bois de bouleau et de pin, signale l'obtention de 0,3 % d'acide acétique et de 0,17 % d'acide formique, 18 % de gaz, 37 % de charbon, 11 % d'huiles et de goudrons. Henser et Scherer, dans la distillation sèche du xylane pur, à pression ordinaire, obtiennent 7,5 % d'acides volatils, 6,7 % de goudrons, 18 % de gaz, 31 % de charbon, 6 % de furfurol. Sous pression réduite ils isolent, au lieu de goudrons, un produit paraissant être un anhydride du xylose (analogue à la lévuloglucosane issue de la cellulose) à raison de 21 %, 2 % de furfurol et sensiblement les mêmes quantités de charbon et d'acides volatils. » (Litchtenberger) (30).

Pour Hawley (33), les pentosanes doivent donner une assez grande quantité d'acide.

Facteurs influant sur la décomposition pyrogénée des bois

La complexité de la matière distillée n'est pas la seule raison pour laquelle nous n'avons que des données incertaines sur l'ensemble des réactions de pyrogénation des bois.

Nous venons de voir que les distillations séparées des constituants isolés donnent des renseignements sur l'origine probable des produits de la distillation du bois. Mais il faut tenir compte aussi des divers facteurs qui peuvent influer sur les produits de ces réactions. Ce sont :

1° *La température et la vitesse de distillation.*

Ces deux facteurs vont de pair car les produits formés sont en général instables à la température de formation et leur destruction est d'autant plus importante que la distillation est plus lente et la température plus élevée.

Klason, Heidenstam et Norlin (34) ont les premiers étudié méthodiquement la pyrogénation des bois et mis en évidence

l'existence d'une réaction exothermique accompagnée d'un dégagement gazeux des plus abondants.

Dans une opération lente, le pourcentage du charbon augmente et le pourcentage en goudrons et acides diminue.

Palmer (35), utilisant une cornue chauffée au bain d'huile, est arrivé au même résultat. Il y a, selon lui, avantage à modérer la violence de la réaction exothermique.

2° *Influence de l'humidité.*

Pour Palmer et Cloukey (36) l'influence de l'eau sur les rendements ne semble pas considérable, elle serait même plutôt heureuse que néfaste. Ces résultats ne sont pas admis sans réserves par Mariller (37).

3° *Catalyseurs.*

De nombreux essais poursuivis en Amérique sur ce sujet ont surtout pour objet l'augmentation du rendement industriel en certains produits (Hawley) (38).

A mon avis, il est permis de supposer que les sels minéraux des cendres, en contact au moment de la décomposition avec les produits qui se forment, peuvent jouer un rôle des plus importants. Rarement, en effet, pour ne pas dire jamais, dans une opération catalytique contact aussi intime est réalisé entre un catalyseur et un composé chimique.

Chaque cellule végétale devient un tube à catalyse dans lequel les corps réagissants sont :

1° A l'état naissant :

2° Dans une division extrême.

Conditions parfaites pour une telle opération. Ceci n'est qu'une hypothèse, évidemment, difficile à vérifier et c'est sans doute le motif qui a arrêté jusqu'à présent les recherches dans ce sens.

4° *Influence de la pression.*

a) Augmentation de pression :

Palmer (39) a étudié l'action des pressions élevées. D'après ses travaux, sous une pression de 8 kilos la réaction exothermique n'a pas lieu. Les rendements en acide acétique et goudron diminuent de 20 et 50 %, tandis que les rendements en charbon et en gaz augmentent de 10 et 20 %. Les variations du rendement en alcool sont faibles.

b) Diminution de pression :

Les premiers essais furent faits dans le vide cathodique par Klason (40). Dans les goudrons obtenus il a trouvé de l'acide formique en assez grande quantité alors qu'il n'existe qu'à l'état de traces dans les produits distillés sous la pression atmosphérique. Même conclusion en ce qui concerne le formol. Au contraire, il obtient moins d'alcool méthylique et pas d'acétone.

La quantité d'acide acétique formée varie peu, elle est néanmoins un peu plus forte que dans les produits obtenus sous la pression normale.

Klason en déduit l'existence de deux réactions distinctes :

Une réaction primaire (celle qui a lieu dans le vide) donnant un goudron qui se décompose ensuite. C'est une réaction secondaire de décomposition du goudron qui, d'après l'auteur, serait exothermique.

Enfin Klason met ces résultats en formules, ce qui semble pour le moins un peu osé car on conçoit difficilement qu'on puisse donner une formule à des produits aussi complexes que le bois ou le goudron et sur de telles bases établir des équations.

Des résineux distillés dans le vide par Adams et Hilton leur ont donné un meilleur rendement en térébenthine.

Aschan (42) a repris les expériences de Klason et est arrivé sensiblement aux mêmes résultats. Tropsch et Fischer (31), par distillation dans le vide de la cellulose et de la lignine, ont mis en évidence les différences profondes existant entre ces composés par simple comparaison des solubilités du goudron obtenu, dans le bisulfite, les alcalis, l'eau, etc.

La distillation du bois dans le vide était faite uniquement pour prouver que la lignine employée, préparée par la méthode de Willstätter, n'avait pas subi de décomposition profonde et principalement n'avait pu prendre la « forme aromatique » par suite de son extraction.

Les conclusions de Mariller sont les suivantes : « L'influence de la pression est bien moins connue que celle de la température et de la rapidité de la distillation. Les études sur ce sujet sont récentes et les résultats laissent encore beaucoup à désirer (43). »

Aucun des auteurs précédemment cités ne s'est livré ni à une étude méthodique, ni à l'analyse des goudrons obtenus ; il semble pourtant qu'un travail dirigé dans ce sens aurait quelque

utilité. C'est pour combler cette lacune qu'en commençant cette étude je me suis tracé le plan suivant :

Faire l'analyse aussi exacte que possible des produits obtenus dans une série de distillations faites sous les pressions de 12 m/m, 50 m/m, 100 m/m, 200 m/m, etc., j'espérais ainsi obtenir pour chaque produit une courbe représentative des teneurs en fonction de la pression.

La comparaison de ces diverses courbes m'aurait permis sans doute de déterminer les corps primitivement formés puis décomposés et les produits auxquels ils donnaient naissance. Il devenait ensuite facile, en tenant compte des données certaines que nous avons sur la cellulose, la lignine et leurs produits de décomposition, de concevoir les diverses réactions jusqu'ici englobées sous le nom de pyrogénation des bois.

C'était un projet trop vaste et j'ai constaté dès le début qu'un travail suivant le plan primitif exigerait un temps très long. Je présente aujourd'hui les résultats de la première distillation, me réservant de continuer ce travail.

CHAPITRE II

ANALYSE DU BOIS

Les recherches qui vont suivre furent faites sur du bois de hêtre écorcé et parfaitement sain, provenant du département du Doubs.

Après abattage et séchage d'une année en plein air le bois débité en bûches de 25 centimètres de long a été emmagasiné dans un endroit sec pendant quinze mois.

Pour l'usage, analyse ou distillation, il a été réduit en sciure à l'aide d'une scie mécanique ; cette sciure était, jusqu'à son utilisation, conservée dans un bocal bouché à l'émeri.

Afin de connaître aussi exactement que possible la composition du bois destiné aux essais, je déterminai sur un échantillon moyen les teneurs en :

1° Eau,

2° Cendres,

3° Cellulose,

4° Lignine,

5° Hémicelluloses,

6° Eléments C. H. O. N.

1° Détermination de l'eau.

Le pourcentage en eau étant essentiellement variable et dépendant même de l'état hygrométrique de l'air, il importe, afin de pouvoir comparer les analyses, de les ramener au bois absolument sec.

Schörger (51) a longuement étudié cette détermination ; il a donné finalement deux méthodes de dosage de l'eau dans les bois :

1° *Dans les résineux.* — Il est nécessaire de faire un dosage par distillation extractive à l'aide du xylol ; la résine se dissout dans ce solvant, l'eau surnage et on la mesure volumétriquement.

2° *Dans les autres bois.* — On sèche à poids constant, soit à 100°, soit à 105° pendant 6 à 7 heures. L'auteur insiste sur ce fait que le bois séché est fort hygroscopique et doit être pesé dans des récipients bouchés à l'émeri et qu'enfin le séchage à l'étuve est plus sûr que le séchage au dessicateur à 50-60°, dans le vide, en présence d'acide sulfurique concentré.

Après plusieurs essais j'ai constaté en effet que la réhydratation du bois est très rapide et pour doser l'eau j'ai employé la technique suivante :

10 grammes de sciure sont placés dans un cristallisoir à couvercle rodé. Le tout est pesé puis placé à l'étuve. On découvre après 10 minutes. Après 50 minutes on bouche le vase et on le laisse refroidir au dessicateur pendant 20 minutes. On pèse, on reporte à l'étuve, puis on enlève le couvercle après 10 minutes, ceci afin d'ouvrir quand l'atmosphère du cristallisoir est déjà échauffée et d'éviter ainsi les remous qui se produiraient en débouchant à froid le récipient fermé à chaud.

L'étuve utilisée est une étuve Wiesnegg ordinaire, chauffée au gaz. Elle est munie d'un régulateur de température à mercure. La pression du gaz est maintenue constante à l'aide d'un régulateur Moitessier. Cet ensemble permet d'avoir une température variant entre 99° et 101°.

En opérant comme il vient d'être indiqué, la sciure est séchée à poids constant en sept heures et la perte en eau est de 13,72 %.

Les anomalies constatées quand les pesées étaient faites dans des vases non bouchés hermétiquement (même dans une atmosphère desséchée par le chlorure de calcium) m'ont incité à faire quelques essais de détermination des vitesses de réhydratation de la sciure séchée.

J'ai pu constater dès le début que cette vitesse varie avec l'état hygrométrique de l'atmosphère et comme d'autre part les expériences sont fort longues j'ai dû, pour me placer dans des conditions bien déterminées et constantes, étudier la réhydratation dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à 19°.

Le cristallisoir contenant la sciure séchée à poids constant à 100° est mis sur le plateau d'une balance dans la cage de laquelle on a placé plusieurs jours à l'avance un récipient à large ouver-

ture contenant de l'eau. La température à l'intérieur de la cage est maintenue sensiblement à 19°.

La courbe figure 1 indique les résultats des trois premières heures.

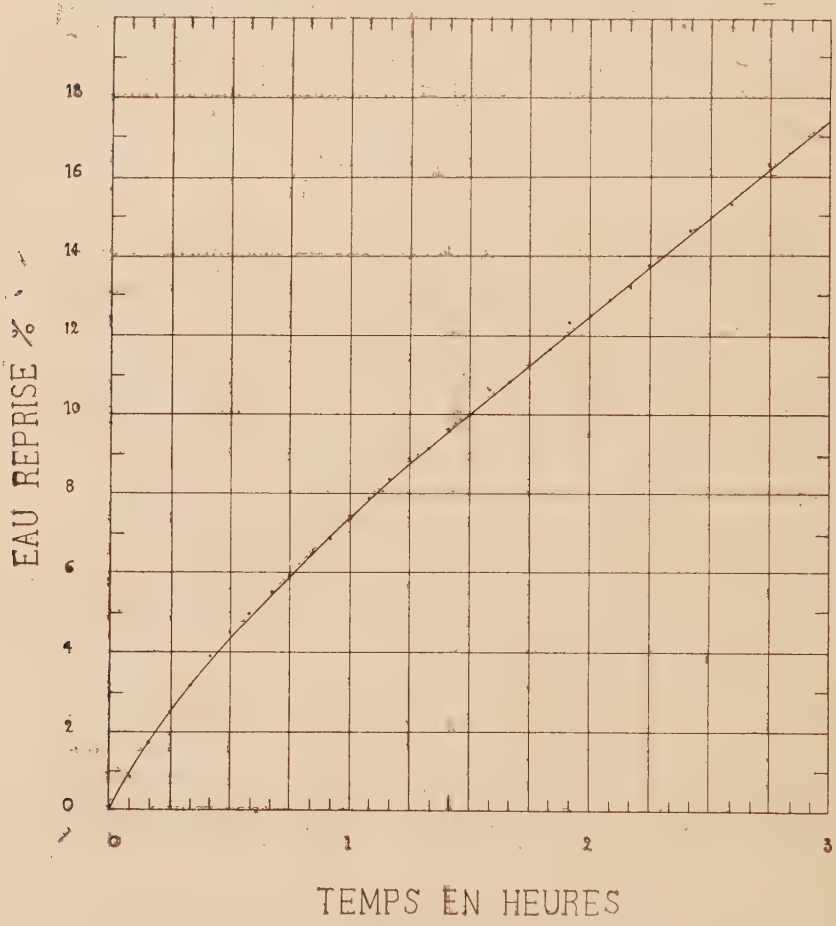


Figure 1

On voit combien la sciure est hygroscopique, cependant la vitesse de réhydratation, grande au début, diminue assez vite et l'équilibre n'est atteint qu'après soixante-dix à quatre-vingts jours. La sciure a repris alors 97 à 98 % de l'eau perdue par le séchage. Le tableau ci-contre permet de se rendre compte de l'allure du phénomène.

Durée de la réhydratation	Eau reprise % (1)	Durée de la réhydratation	Eau reprise % (1)
12 heures	43,7	20 jours	92,6
24 »	64,8	25 »	93,5
36 »	70,3	30 »	94,3
48 »	73,9	40 »	95,6
72 »	78,7	50 »	96,78
96 »	82,6	60 »	97,52
5 jours	86,2	70 »	97,95
10 »	89,1	80 »	97,88
15 »	91,4		

Vers la fin les variations de poids sont très faibles et il faudrait pour obtenir un équilibre rigoureux, maintenir la température parfaitement constante, alors que dans les conditions de l'expérience elle oscillait entre 17° et 20° avec de très longs intervalles à 19°.

2° Détermination de la teneur en cendres.

On incinère le bois au moufle dans une capsule de platine qu'on incline de temps en temps pour assurer une parfaite combustion.

Il est assez difficile d'éliminer les dernières particules de carbone. D'après Hawley (102), Schwalbe et Sieber utilisent de petites quantités de nitrate d'ammonium ou d'eau oxygénée pour obtenir des cendres exemptes de produits organiques.

Les cendres étant bien calcinées on les pèse puis on vérifie l'incinération en humectant le résidu de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué qui fait apparaître le charbon sous forme de petits points noirs.

Trouvé : 0,64 % de cendres dans la sciure sèche.

3° Dosage de la cellulose.

Je me réserve d'expliquer dans une autre publication les essais qui m'ont permis de comparer les diverses méthodes actuellement utilisées pour le dosage de la cellulose.

Finalement j'ai choisi la méthode de chloration de Cross et Bévan, modifiée par Sieber et Walter (44), qui est adoptée comme standard par le « Forest Product Laboratory » des Etats-Unis (45).

(1) Par rapport à celle perdue par séchage.

Mode opératoire. — 1 gramme à 1 gr. 5 de sciure séchée pendant 18 heures à 105° et passant à travers le tamis n° 80 sans passer à travers le n° 140 (nombre de mailles au pouce (1)), sont pesés dans un creuset de Gooch et extraits au Soxhlet pendant 5 à 6 heures par un mélange à parties égales d'alcool et d'éther.

Le fond du creuset de Gooch est garni, soit d'amiante ayant macéré 1 heure dans l'acide chlorhydrique puis soigneusement lavée et séchée à poids constant à 110°, soit de deux épaisseurs d'une toile de coton lavée à l'eau et à l'alcool et cousue au fond du creuset à l'aide d'un fil de coton, le tout étant séché à poids constant.

L'épuisement terminé le creuset est enlevé, lavé à l'eau froide et séché sur une fiole à essorer jusqu'à ce qu'il ne soit plus que faiblement humide.

On fait alors passer, à l'aide d'un dispositif convenable, un lent courant de chlore à travers le creuset de Gooch en s'aidant pour cela d'une légère aspiration.

Lorsque l'action du chlore est terminée, le creuset est partiellement immergé dans une solution chaude de sulfite de soude et abandonné pendant une heure au bain-marie. On prend soin d'employer une solution fraîchement préparée de sulfite et d'en maintenir, par addition d'eau distillée, la concentration constante pendant la durée du chauffage.

A noter que dès que le contenu du creuset se trouve en contact avec la solution de sulfite, il se développe une coloration d'un rouge vineux intense n'ayant fait jusqu'à présent l'objet d'aucune recherche, mais connue cependant sous le nom de réaction de Maüle.

La durée de chauffage terminée, la fibre est lavée puis traitée à nouveau par le chlore. D'après Sieber et Walter il est nécessaire d'effectuer quatre chlorations d'une durée respective de 30, 20, 15 et 10 minutes avec traitements intermédiaires par le sulfite de sodium ; on obtient alors une cellulose exempte de lignine qui est blanchie au permanganate.

A mon avis, on ne peut à l'avance fixer la durée exacte de chloration car elle dépend du bois analysé. De même il ne faut pas se fier à la blancheur des fibres obtenues, car des fibres très blanches peuvent encore contenir des matières incrustantes et

(1) 1 pouce = 27 millimètres.

je crois, avec Schörger, préférable de se fier uniquement à la disparition de la coloration rouge vineux se développant par contact avec la solution sulfitique. En effet, cette coloration disparaît quand les matières incrustantes sont éliminées.

Vers la fin du dosage la cellulose est comme gélatinisée, ce qui rend difficile le lavage final.

Ritter (46) donne, pour remédier à cet inconvénient, un moyen très simple. Il consiste à faire subir à la cellulose un trempage prolongé dans l'eau chaude avant le lavage final. La filtration est ainsi grandement facilitée.

Après la dernière chloration, le creuset est immergé encore une fois dans la solution de sulfite de soude. On le lave ensuite à l'eau chaude.

Pour blanchir parfaitement la cellulose on la traite par 20 centimètres cubes de MnO^4K à 1 °/oo puis on aspire à la trompe le permanganate et on décolore le produit en versant quelques centimètres cubes d'une solution de bisulfite à 2 %. On lave ensuite à l'eau chaude et finalement on sèche à 105°-110° à poids constant (6 à 8 h.).

Par pesée on obtient le poids de cellulose.

Résultats extrêmes trouvés :

Bois	Cellulose	
	Poids	%
1.471	0.790	53.7
1.334	0.720	54
Soit sensiblement		53.8%

4° Dosage de la lignine.

Comme tous les procédés de dosage des éléments du bois, ceux de la lignine sont tout à fait arbitraires et discutés.

La méthode de Klason (48-49), bien que la plus ancienne, est la plus employée et c'est celle que j'ai choisi en y apportant une légère modification.

J'ai d'abord déterminé la teneur du bois en graisses et résines en épuisant 25 grammes de sciure, séchée et traversant le tamis 140, par 200 centimètres cubes de mélange d'alcool éther (pas d'alcool benzine qui dissout un peu de lignine).

Le traitement dure 6 heures, on verse alors l'extrait dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes et on complète avec du liquide de lavage.

On prélève 100 centimètres cubes qu'on évapore dans une capsule tarée. On déduit ainsi la teneur en graisses et résines.

Trouvé : 0,97 et 1,01.

Sensiblement 1 %.

Le bois épuisé est soigneusement séché à l'étuve à 105° puis on en pèse exactement 1 gramme à 1 gr. 5 qu'on met dans un flacon avec 50 centimètres cubes SO^4H^2 à 64 % pendant 48 heures. Il est nécessaire d'agiter fréquemment au début afin que le bois subisse bien l'action hydrolysante de l'acide.

Après 48 heures on ajoute 200 centimètres cubes d'eau distillée et on attend 30 minutes pour favoriser la séparation de la lignine dissoute.

La filtration de la lignine est certainement la partie la plus délicate de ce dosage. De nombreuses méthodes ont été indiquées ; j'ai utilisé celle de Muller et W. Hermann (50). Elle consiste à garnir un creuset de Gooch d'un feutrage de naphtaline obtenu en précipitant par l'eau une solution alcoolique à 5 % de cet hydrocarbure.

Pour obtenir un bon résultat il faut verser la solution alcoolique dans deux volumes d'eau puis faire passer le magma sur le creuset de Gooch préalablement taré. On laisse ensuite égoutter le précipité puis, en le soumettant à une légère aspiration, on obtient une couche filtrante convenablement tassée.

On verse alors la solution ligneuse et on laisse filtrer de façon à former une couche de lignine sur la naphtaline. On se sert ensuite d'une légère aspiration pour activer. La filtration demande 30 minutes.

La naphtaline s'élimine facilement, à moins qu'elle ne soit mélangée à la lignine. Après séchage à la trompe le creuset est porté 1 heure dans une étuve à 50° puis 1 heure à 70° et enfin à 100°-105° jusqu'à poids constant. La naphtaline est ainsi parfaitement éliminée.

La pesée du creuset donne le poids de lignine brute. Il faut encore calciner la lignine pour en déduire le poids de cendres.

La calcination se fait au moufle en prenant soin de placer le

creuset de Gooch dans une capsule plus large préalablement tarée afin d'éviter de perdre des cendres par le fond perforé du creuset.

Trouvé :

Lignine épuisée	Bois brut	Lignine brute	Cendres	Lignine urpe	%
1.451	1.465	0.348	0.007	0. 143	23.3
1.631	1.647	0.395	0.008	0.387	23.5

Le bois brut est obtenu en ajoutant au poids de sciure épuisée celui des graisses et résines.

La lignine pure est obtenue en retranchant de la lignine brute les cendres correspondantes. La teneur en lignine est calculée lignine pure (?) pour bois brut.

Le second essai est meilleur que le premier et se rapproche de la moyenne des autres résultats.

Lignine : 23,5 %.

5° Dosage des hémicelluloses.

On dose indirectement les pentosanes et méthylpentosanes en les transformant par action de l'acide chlorhydrique en furfurol et méthylfurfurol qu'on précipite ensuite par la phloroglucine. On pèse le phloroglucide obtenu :

$C^5H^8O^4 + H^2O = C^5H^{10}O^5$

Pentosane — Pentose

$C^5H^{10}O^5 - 3H^2O = C^5H^4O^2$

Pentose (en présence d'HCl) = Furfurol.

Schörger (25) a spécialement étudié cette méthode de dosage dans son application aux bois. Sa technique est maintenant généralement adoptée et en particulier par le « Forest Products Laboratory ».

Deux grammes de sciure de bois de conifère ou un gramme de bois dur sont placés dans un ballon de 500 centimètres cubes (préférable à celui de 250 centimètres cubes généralement recommandé mais quelquefois trop petit pour contenir la mousse se formant pendant l'opération).

Ce ballon, muni d'un entonnoir à robinet, est relié à un réfrigérant. On ajoute 100 centimètres cubes d'HCL à 12 % (d = 1,06)

et on distille à la vitesse de 30 centimètres cubes en dix minutes. Avant d'être recueilli, le distillat est filtré. Aussitôt que 30 centimètres cubes sont distillés on les remplace, à l'aide de l'entonnoir à robinet, par 30 centimètres cubes d'HCl à 12 % et on continue la distillation jusqu'à ce que le distillat soit de 360 centimètres cubes.

On ajoute alors 40 centimètres cubes d'une solution filtrée de phloroglucine (préparée au moins une semaine d'avance, par chauffage de 11 grammes de phloroglucine avec 30 centimètres cubes d'HCl à 12 %, après dissolution on complète à 1.500 centimètres cubes avec de l'HCl à 12 %).

Après addition de la phloroglucine la solution devient jaune, rouge, puis vert foncé. Après 16 heures le précipité de furfurolphloroglucide est rassemblé. On vérifie que la précipitation est complète à l'aide d'un papier à l'acétate de xylidine, si le papier se colore en rouge on ajoute une nouvelle quantité de phloroglucine et on abandonne une nuit.

Le furfurolphloroglucide est filtré sur creuset de Gooch taré, garni d'une épaisse couche d'amiante. On lave avec exactement 150 centimètres cubes d'eau. On sèche 4 heures au bain-marie ou à l'étuve à 90°-100°.

Pour doser le méthylfurfurolphloroglucide on emploie la méthode préconisée par Ellett et Tollens (101), basée sur la solubilité de ce composé dans l'alcool.

Le creuset contenant les phloroglucides secs est mis dans un vase à précipitation étroit ; on ajoute 20 centimètres cubes d'alcool à 95° et on place le tout pendant 10 minutes sur un bain-marie à 60°.

L'alcool est enlevé par aspiration. On répète l'opération jusqu'à ce qu'il passe incolore (habituellement quatre à cinq fois).

On sèche alors 2 heures le creuset au bain-marie ou à l'étuve puis on le pèse. Le poids du résidu soustrait du poids total du mélange des phloroglucides donne le méthylfurfurolphloroglucide.

On calcule ensuite les poids de pentosanes et méthylpentosanes correspondants par les tables de Kröber (103) (1).

Cette méthode de dosage est très critiquée :

(1) Je tiens à remercier ici M. le professeur Dupont, de l'Institut du Pin de Bordeaux, grâce à l'amabilité duquel j'ai pu consulter ces tables.

1° D'abord parce qu'elle est empirique, les coefficients par lesquels on multiplie les poids des phloroglucides ayant été déterminés expérimentalement ;

2° Les phloroglucides sont un peu solubles ;

3° D'autres substances que les pentosanes donnent du furfurol par distillation avec l'acide chlorhydrique ;

4° La phloroglucine précipite d'autres corps que le furfurol.

En fait cette méthode donne des résultats concordants et sa précision est de l'ordre de grandeur de celles utilisées pour la cellulose et la lignine.

Poids de sciure	Furfurol. Phloro.	M. F. Phloro.	Pentosanes	Pentosanes %
0.5765	0.158	0.007	0.1448	25.13
0.617	0.169	0.008	0.1546	23.05

Les quantités de méthylfurfurolphloroglucide étant trop faibles, d'autres essais ont été faits, spécialement dans le but de doser les méthylpentosanes, en opérant sur 2 à 3 grammes de sciure.

Trouvé : méthylpentosanes, 1,5 %.

6° **Analyse élémentaire.**

a) Dosage de l'azote :
Par le procédé Dumas, méthode habituelle.

b) Dosage de C.H.O. :
Combustion en tube ouvert.

Poids de :			Pourcentage en				
Bois	CO^2	H^2O	C	H	N	Cendres	O
0.2617	0.4697	0.1432	48.95	6.07	0.94	0.64	43.40
0.3450	0.6205	0.1910	49.04	6.15	0.94	0.64	43.23

A ma connaissance, les seules études qui ont été faites sur la composition du hêtre ont porté sur du hêtre d'Allemagne. Le tableau ci-dessous donne les résultats trouvés par Schwalbe et

Becker *(a)*, König et Becker *(b)* (103) et les miens *(c)*. La teneur très faible en cendres provient vraisemblablement de ce que mes essais ont porté sur de la sciure de hêtre écorcé ; les auteurs cités ne donnent aucun renseignement à ce sujet.

A noter que la somme des différents pourcentages dépasse notablement 100, ce qui tient à ce que la cellulose obtenue selon Cross et Bévan retient toujours des pentosanes.

	a	b	c
Cendres	1.17	0.96	0.64
Graisses et résines	2.05	0.70	1
Pentosanes	24.86	24.30	25,1
M. pentosanes	1.02	4.36	1.5
Cellulose	67.09	51.93	53.8
Lignine	22.46	22.69	23.4

L'analyse élémentaire du hêtre fut faite par Chevandier (105). Le tableau ci-dessous permet la comparaison de ses résultats *(a)* et des miens *(b)*.

	a	b
Cendres	1.07	0.64
Carbone	49.36	49
Hydrogène	6	6.10
Oxygène	42.65	43.32
Azote	0.92	0.94

CHAPITRE III

DISTILLATION DE LA SCIURE DE HÊTRE
sous pression réduite

De nombreux essais furent tentés avant l'adoption d'une technique convenable.

Au début la sciure parfaitement séchée était, après pesée, placée dans un ballon à distiller d'un litre chauffé au bain de sable. La tubulure latérale communiquait par un réfrigérant avec un ballon à distiller de 500 centimètres cubes, entouré d'un mélange de glace et de sel, puis venaient un manomètre et la trompe à eau précédée d'une soupape de sûreté ; avant cette soupape se trouvait un tube en T muni d'un robinet communiquant avec une trompe à mercure à l'aide de laquelle on pouvait aspirer une partie des gaz afin de les analyser.

Plusieurs essais faits avec cet appareil montrèrent que la sciure était mal carbonisée. D'autre part, en chauffant plus fortement et en calorifugeant le ballon, le verre se ramollissait puis, sous l'influence de la dépression intérieure, s'aplatissait partiellement. Enfin, au cours des analyses de gaz on remarqua qu'une couche liquide présentant une odeur nette d'acétone surmontait le mercure. La réfrigération était donc insuffisante.

L'appareil fut alors modifié et d'autre part, afin de simplifier le plan de travail, les premiers essais furent faits uniquement dans le but d'obtenir une certaine quantité de produits liquides qui serait traitée en une seule fois. Quant aux gaz ils feraient l'objet d'une autre opération.

Description de l'appareil.

Voir figure 2. A, ballon de pyrex plongeant dans un bain d'huile de ricin. Ce bain est recouvert d'un couvercle conique en amiante

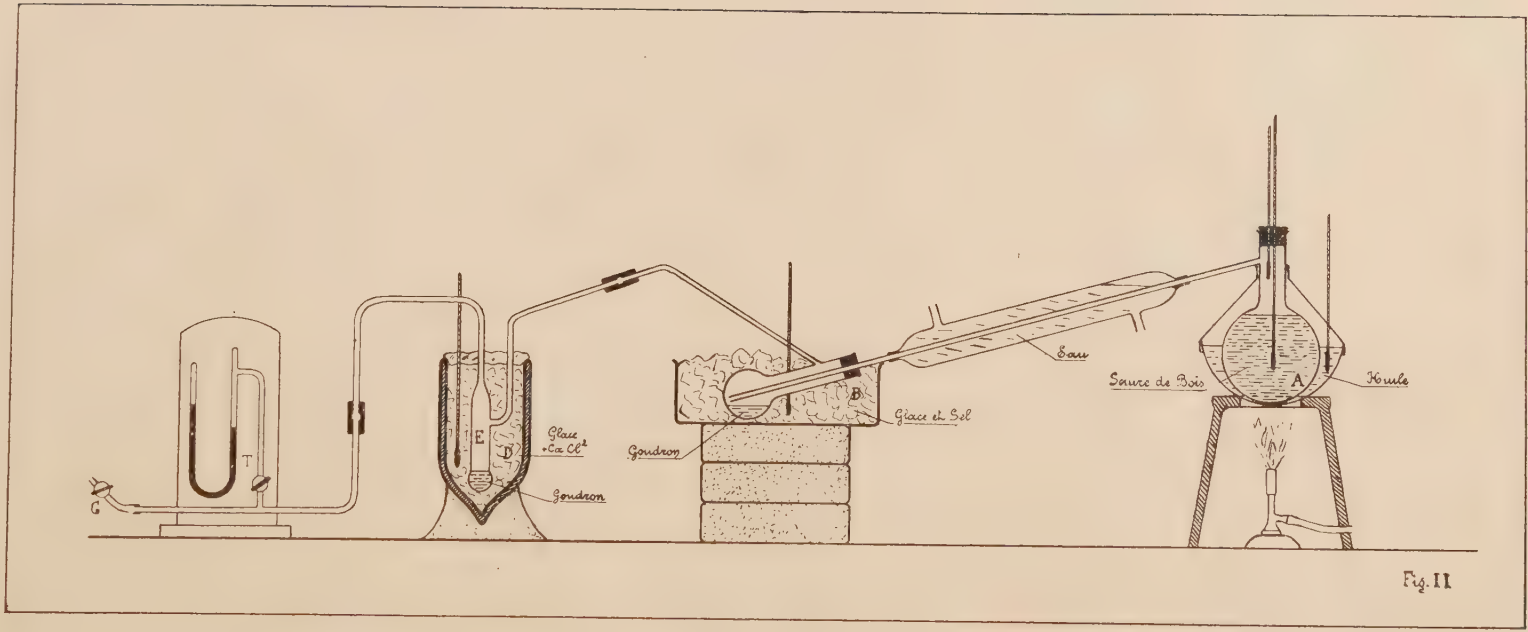

T
G
E
D
Glace
+Ca Cl²
Goudron
Goudron
B
Glace et Sel
Eau
Sciure de Bois
A
Huile

Fig. II

évitant les pertes de chaleur et une trop rapide oxydation de l'huile.

Les produits liquides les plus condensables sont recueillis dans un ballon C. Ce ballon plonge dans un mélange de glace (100 p.) et de sel (33 p.) de façon à obtenir -18^{o} à -20^{o}.

Le tube inférieur du réfrigérant est placé de telle sorte qu'il débouche presque au fond du ballon, ceci afin que les gaz qui sont aspirés par la tubulure latérale de C aient une grande surface de contact avec les parois refroidies.

La conserve B contenant le mélange réfrigérant est soigneusement calorifugée par plusieurs enveloppes de molleton, de papier, d'amiante. Un couvercle d'amiante percé d'ouvertures en forme de portes permet de se rendre compte de ce qui se passe dans B et C.

Le vase de Dewar D est couvert d'ouate, ce qui permet de conserver pendant près de 24 heures un mélange réfrigérant composé de glace (100 p.) et de chlorure de calcium (143 p.). On obtient ainsi très facilement après quelques essais -35^{o} -40^{o}, ce qui permet une réfrigération énergique du récipient E traversé par les gaz au sortir de C.

T, manomètre. G, robinet.

Marche de l'appareil.

Le montage terminé, l'appareil est essayé au point de vue de son étanchéité. Le robinet G étant fermé, une dépression de 10-11 millimètres doit se maintenir sans le secours de la trompe.

Cette vérification faite, le ballon A est rempli de sciure de hêtre séchée à poids constant puis pesée et rapidement introduite à l'aide d'un entonnoir de clinquant à large orifice.

On utilise comme bain de l'huile de ricin pure.

On fait ensuite le vide et on mastique très soigneusement les bouchons au Golaz. Cette précaution est indispensable car malgré mes efforts je n'ai jamais pu obtenir, dans les essais préliminaires, de bouchons en liège pouvant résister pendant 10 à 12 heures à l'effet combiné de la chaleur et du vide ; tel bouchon très résistant pendant 1 ou 2 heures se mettait brusquement à fuir et il fallait tout arrêter. D'autres se ramollissaient tellement qu'ils étaient, après 5 ou 6 heures de chauffe, littéralement happés. L'emploi du mastic de Golaz m'a toujours évité ces ennuis.

Les bouchons étant mastiqués, on chauffe légèrement après avoir placé des thermomètres dans le bain d'huile, dans la conserve B et un thermomètre spécial au toluène dans le vase de Dewar D.

On note très soigneusement toutes les 10 minutes les températures indiquées.

Vers 40° (température de distillation) apparaît un liquide incolore dont la teinte fonce progressivement.

Quand il est nettement jaune on verse dans la conserve B le mélange de glace et de sel. On ne doit pas le faire plus tôt car le dégagement gazeux étant nul, le distillat se congélerait à l'extrémité du réfrigérant. En même temps on remplit le vase de Dewar du mélange glace-chlorure de calcium.

Vers 100° un produit blanc jaunâtre cristallise dans le réfrigérant.

Vers 110° un abondant dégagement gazeux se produit au cours duquel la pression monte assez fortement.

Il est pratiquement impossible de chauffer l'huile de ricin à plus de 250°, car elle émet alors abondamment des vapeurs désagréables, aussi doit-on, à cette température, abandonner l'huile et continuer l'opération avec un bain de sable jusqu'à cessation de la distillation (1). On ferme alors le robinet G et on laisse refroidir 12 heures.

On pèse alors : le charbon, les liquides condensés en C et E. Enfin le chlorure de calcium, ayant servi à la préparation du mélange réfrigérant, est récupéré en concentrant par la chaleur les eaux résultant de la fusion.

L'expérience indique que pour obtenir des cristaux ne faisant pas prise en masse, se pulvérisant facilement et répondant à la formule $CaCl^2$ 6 Aq, il faut concentrer les eaux résiduaires jusqu'à ce que le P. E. soit compris entre 118°-120°.

On abandonne alors une nuit à la cristallisation. Les eaux-mères sont concentrées dans une autre opération.

(1) En plus des expériences qui vont être décrites, un certain nombre furent faites à la fin de ce travail dans un but de vérification. Pour ces essais j'ai utilisé au lieu de bain deux calottes hémisphériques de 3 centimètres d'épaisseur, en aluminium. Ces calottes munies d'oreilles pouvaient être accolées à l'aide de boulons et enveloppaient parfaitement le ballon à chauffer. Le chauffage est ainsi bien régulier, uniforme et facile à régler.

Quand le ballon est un peu plus petit on introduit par le col de la poudre d'aluminium qui remplit l'espace libre.

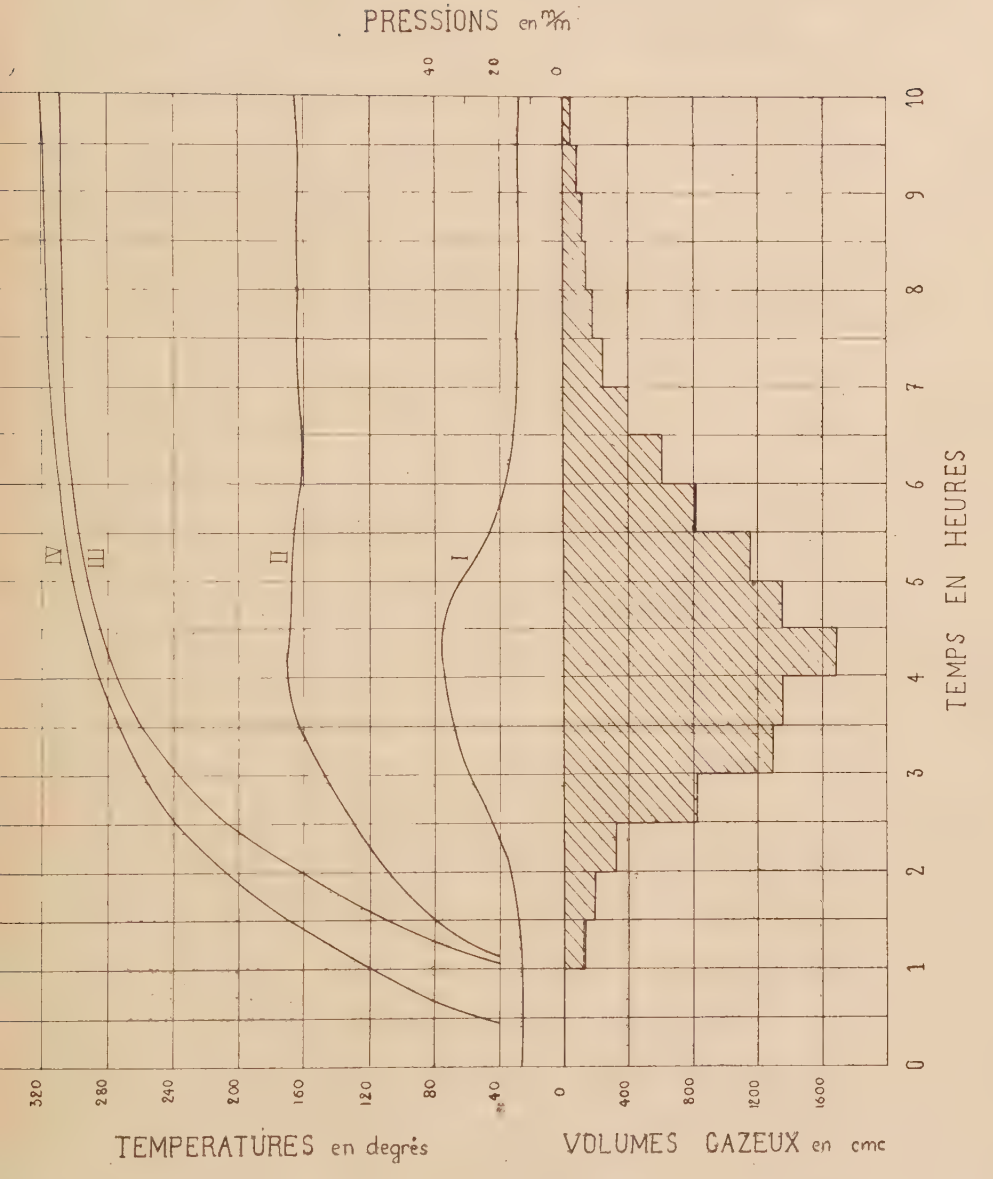

PRESSIONS en m/m
40
20
0
I
II
III
IV
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
TEMPS EN HEURES
320
280
240
200
160
120
80
40
0
400
800
1200
1600
TEMPERATURES en degrés
VOLUMES GAZEUX en cmc

Figure III

Compte rendu d'une distillation.

La reproduction intégrale des feuilles de distillation donnant toutes les 5 minutes les températures extérieure et intérieure du distillat et la pression, n'offrant qu'un intérêt relatif, ces données ont été condensées dans le graphique ci-contre (fig. 3).

Il s'agit là d'une des dernières distillations effectuées pour l'analyse des gaz (voir page 128), le chauffage était parfaitement régulier par suite de l'utilisation des calottes d'aluminium précédemment décrites.

La courbe I représente les variations de la pression.

La courbe II représente les variations de la température du distillat.

La courbe III représente les variations de la température intérieure.

La courbe IV représente les variations de la température extérieure.

Les variations du débit gazeux sont indiquées globalement par demi-heure.

Bilan des distillations.

J'indique ci-dessous les résultats des diverses distillations qui furent effectuées :

N°	Poids de sciure	Charbon		Goudrons		Gaz et pertes	
		Poids	%	Poids	%	Poids	%
1	147	42	28.5	78.3	53.3	26.7	18.2
2	164	46	28	91.5	55.8	26.5	16.2
3	153	43	28.1	82.6	54	27.4	17.9
4	177.5	60	33.7	86.5	48.8	31	17.6
5	180	47	26.1	95.8	53.2	37.2	20.7
6	230	65	28.2	114.2	49.6	50.8	22.2
7	190	53	27.9	102.6	54	34.4	18.1
	1241.5	356		651.5		234	

Il résulte de ce tableau que 1.241 gr. 5 de sciure, parfaitement séchée, ont donné par distillation :

356 grammes de charbon, soit 28,7 % ;
651 gr. 5 de produits liquides, soit 52,5 % ;
234 grammes gaz et pertes, soit 18,8 %.

Il est difficile de comparer ces différentes distillations car elles sont sous l'influence de deux facteurs variables : la durée et la pression qu'il est impossible de maintenir rigoureusement identiques d'une opération à l'autre.

Les limites extrêmes ont été : pour la durée, 9 heures (distillation n° 3), 10 h. 55 (distillation n° 4) ; pour la pression, le maximum atteint fut de 30 millimètres pour le n° 2, 43 millimètres pour le n° 6.

Il semble bien que le pourcentage en charbon soit d'autant plus élevé que la durée est plus grande. Quant à la pression, il semble qu'une variation passagère, même assez forte, aura moins d'influence sur les produits qu'une variation faible, mais de durée relativement longue. Je préfère donc ne pas tirer des conclusions qui pourraient être discutables.

Cependant, je tiens à faire remarquer que les produits obtenus dans chaque opération sont forcément un peu différents les uns des autres. Il s'ensuit que les résultats de l'analyse quantitative qui seront donnés ultérieurement ne correspondront qu'approximativement à ceux que l'on obtiendrait en analysant les produits d'une distillation faite dans des conditions telles qu'on obtienne exactement les rendements moyens indiqués plus haut.

CHAPITRE IV

ANALYSE DU CHARBON

Le charbon obtenu conserve l'apparence de la sciure, il est noir mat, sans odeur ni saveur et brûle très bien sans fumée. Très hygroscopique il reprend en 24 heures environ 3,2 % d'humidité, ce qui semble sa teneur normale.

Dosage des cendres.

Par calcination au moufle dans une capsule en platine en suivant la technique déjà décrite pour le dosage des cendres dans le bois on obtient 2,22 % de cendres.

Composition élémentaire.

a) Dosage de l'azote par le procédé Dumas : traces.

b) Dosage du carbone et de l'hydrogène en tube ouvert :

C = 72.8
H = 4.4
O et N = 20.58

CHAPITRE V

ANALYSE DES GOUDRONS

Avant de donner le détail des méthodes employées pour isoler caractériser et doser les constituants des goudrons il est bon, je crois, d'indiquer que les expériences reproduites ici ont été précédées d'un certain nombre d'autres qui ont toutes échoué à un stade plus ou moins avancé, mais qui ont permis de mettre en évidence deux conclusions importantes :

1° La quantité de brai obtenu par distillation des goudrons sous la pression atmosphérique est plus grande que par distillation sous pression réduite et les goudrons à point d'ébullition élevé se scindent nettement en produits plus volatils par une sorte de cracking.

2° Quand la distillation est faite sous pression réduite, la rentrée d'air par le tube capillaire est suffisante pour résinifier ou plutôt pour faciliter la résinification des produits dans des proportions telles qu'une opération avec rentrée d'air donne 20 % de brai environ, tandis qu'une autre n'en donne que 10 %.

Il en résulte que les goudrons doivent être distillés dans le vide ; d'autre part, leur viscosité ne permet pas une distillation sans rentrée d'un gaz, d'où nécessité d'en choisir un ne pouvant réagir avec les produits distillés.

J'ai choisi l'azote.

Description de l'appareil à rectifier.

Il se compose de cinq parties :

Un générateur d'azote ;
Un appareil à distiller proprement dit ;

Un appareil permettant de recueillir les produits de fractionnement ;

Un réfrigérant spécial pour les parties les plus volatiles ;

Une trompe à vide.

1° Générateur d'azote.

J'ai essayé trois procédés de préparation de l'azote :

a) A partir de l'air et par absorption de l'oxygène par le cuivre chauffé. Cette méthode a été abandonnée. Trop grande dépense de gaz ; traces d'oxygène.

b) A partir de l'air, mais en absorbant l'oxygène par le pyrogallate de potasse contenu dans un absorbeur de Morh. Il faut plusieurs absorbeurs pour avoir de l'azote à peu près pur et il est nécessaire de changer fréquemment le réactif.

c) Finalement j'ai préféré préparer de l'azote par action de l'hypobromite sur le chlorure d'ammonium.

$$3BrOK + 2NH^4Cl + 2KOH = N^2 + 3KBr + 2KCl + 5H^2O$$

L'hypobromite étant préparé selon la formule ci-dessous :

$$6KOH + 6Br = 3BrOK + 3H^2O + 3KBr$$

En additionnant ces deux formules il vient :

$$6Br + 8KOH + 2NH^4Cl \rightarrow N^2$$
$$(6 \times 80)\ (8 \times 56)\ (2 \times 53) : 22^14$$

Une rectification, y compris la purge de l'air contenu dans l'appareil, nécessitant environ 5 litres d'azote il faut, pour obtenir ce volume gazeux, faire entrer en réaction sensiblement le quart des quantités ci-dessus indiquées, soit :

120 grammes de brome,
112 grammes de potasse,
25 grammes de chlorure d'ammonium.

On prépare donc :

1° 400 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'ammonium à 7 % ;

2° 400 centimètres cubes d'une solution d'hypobromite obtenue par mélange de :

KOH : 112 grammes,
Br : 120 grammes,
H^2O q. s. pour 400 centimètres cubes.

On fait réagir des volumes égaux de chaque solution afin d'avoir un dégagement régulier d'azote. En fait il y a formation d'un peu d'ammoniaque qu'on élimine par barbotage dans l'acide sulfurique et on sèche l'azote par passage sur de la ponce sulfurique.

Le schéma de l'appareil générateur d'azote est donné par la figure 4. A et B sont deux flacons tubulés à la base, préalablement jaugés et gradués en 5 centimètres cubes, l'un contient la solution de chlorure d'ammonium, l'autre celle d'hypobromite.

Ces deux flacons sont mis en communication avec un flacon C au moyen de tubes de verre réunis à l'aide d'un caoutchouc. Ce caoutchouc peut être plus ou moins écrasé par une pince à vis, ce qui permet de régler le débit de chaque canalisation.

En C s'effectue le mélange des deux solutions et la réaction. L'azote dégagé se rend dans une sorte de gazomètre composé d'une cloche renversée sur une conserve pleine d'eau.

Cette eau, légèrement acidulée, fixe en majeure partie les vapeurs ammoniacales entraînées.

A noter que le tube d'arrivée de l'azote doit aboutir à la partie supérieure de la cloche. Cette disposition permet la vidange de C par la tubulure inférieure de ce récipient. On peut ainsi faire fonctionner le générateur d'une manière continue.

Après le gazomètre se trouvent un barboteur de Mohr (E) rempli d'acide sulfurique, et un tube en U contenant de la ponce sulfurique, afin de débarrasser le gaz des dernières traces d'ammoniaque et d'eau et de contrôler la vitesse de passage en comptant les bulles.

En résumé ce dispositif permet d'avoir un dégagement gazeux réglable à volonté, une réserve assez grande d'azote et un gaz parfaitement pur et sec.

Quand on met l'appareil en marche pour la première fois on remplit la cloche D d'eau et le flacon C de solution de chlorure d'ammonium ; puis on fait écouler la solution d'hypobromite en ouvrant la tubulure inférieure de C de manière à produire une aspiration. On arrive ainsi à remplir C puis D d'azote pur sans la moindre trace d'oxygène.

Cette mise en marche est assez longue.

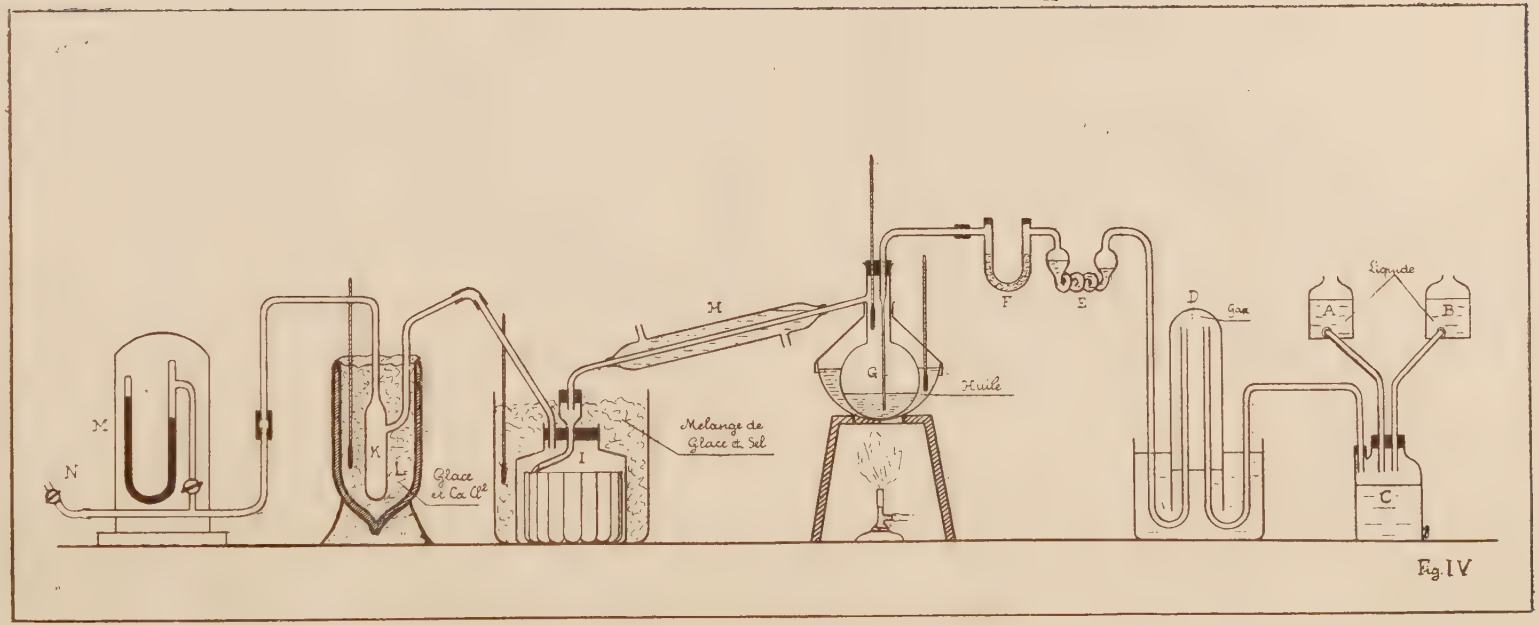

M
N
K
L
Glace et Ca Cl²
I
H
Melange de Glace & Sel
G
Huile
F
E
D
Gaz
Liquide
A
B
C

Fig. IV

2° Appareil à distillation proprement dit.

Il se compose d'un ballon à distiller G en pyrex. Un tube capillaire permet la rentrée de l'azote. L'augmentation de pression qui en résulte n'est pas supérieure à un millimètre de mercure.

Le ballon plonge dans un bain d'huile couvert d'un couvercle d'amiante. Le col du ballon est soigneusement entouré d'ouate afin d'éviter les arrêts brusques de distillation causés par les courants d'air.

Un chauffage facilement réglable et bien régulier est obtenu à l'aide d'un bec de gaz muni d'une coiffe en toile métallique permettant une flamme très petite sans risque d'extinction. L'arrivée du gaz est réglée par une pince à vis.

Enfin le bec de gaz et le bain d'huile sont entourés d'une enveloppe d'amiante.

Ces précautions peuvent sembler un peu exagérées et ces descriptions inutiles, mais plusieurs essais m'ont permis de me rendre compte de la nécessité de prendre ces précautions afin d'obtenir, avec le moins d'opérations possible, une bonne séparation des produits.

3° Appareil permettant de recueillir les produits fractionnés.

Une condensation assez complète du distillat a lieu dans le réfrigérant H parcouru par un courant d'eau à 10°.

Dans les premiers essais je recueillais les produits de distillation dans des ballons qu'il fallait changer souvent ; il en résultait des arrêts fréquents et une lenteur exagérée des opérations.

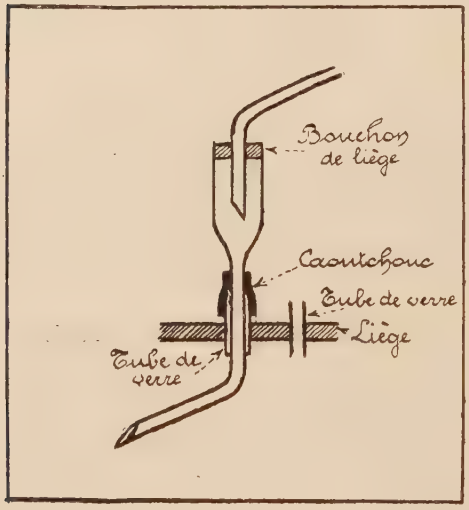
Je me suis servi par la suite de l'appareil Berlemont pour recueillir en cours de distillation les produits distillés. C'était un réel progrès sur le procédé employé précédemment mais, à l'usage, de nouvelles difficultés surgirent : les ballons étaient un peu trop grands et en retirant les faibles quantités de produits obtenus, une portion assez importante était perdue. D'autre part, dans cet appareil les fermetures sont en caoutchouc et j'ai bien vite constaté que l'attaque par les produits distillés était loin d'être négligeable.

Enfin, dernier inconvénient, l'appareil en question est assez encombrant et il est très difficile de le refroidir énergiquement.

J'ai utilisé par la suite un appareil qui, bien qu'imparfait, m'a rendu de grands services.

Il se compose d'un bocal I à large ouverture (fig. 4) dans lequel se trouvent disposés en cercle six tubes à essai de plus ou moins grand diamètre, ce qui permet de recueillir les petites portions de liquide dans de petits tubes. Ces tubes sont maintenus en place en remplissant à demi le bocal de sable de Fontainebleau qu'on recouvre d'une couche d'ouate. Cette dernière a pour but d'éviter l'entraînement de poussières qui a lieu quand une fuite se produit pendant le fonctionnement de la trompe.

Le bocal ainsi préparé est formé par un bouchon de liège dont la figure 5 fera comprendre le détail.



1° Tube de verre de 12 millimètres de diamètre intérieur ;

2° Tube de verre d'un diamètre extérieur de 11 millimètres ;

3° Tube de caoutchouc à vide ;

4° Tube de verre.

Le tube 2, ainsi que l'indique la figure, est fixe et adapté au réfrigérant. On tourne donc le bocal de façon à présenter l'un après l'autre les tubes au remplissage. La fermeture est hermétique, le bouchon de liège étant soigneusement enduit de mastic de Golaz. Enfin tout le système est plongé dans une conserve très profonde, ce qui permet d'obtenir une réfrigération parfaite.

4° Réfrigérant spécial pour les portions très volatiles.

Le tube 4 est mis, par l'intermédiaire d'un raccord en caoutchouc à vide, en relation avec un appareil K en verre présentant la forme indiquée sur la figure 4. Il est construit de façon à présenter une surface de contact assez grande avec le mélange

réfrigérant tout en éloignant le plus possible le liquide condensé du courant gazeux produit par la trompe.

L'appareil est placé dans un vase de Dewar L rempli d'un mélange réfrigérant de glace finement pilée (100 p.) et de chlorure de calcium (143 p.).

On couvre d'une couche d'ouate.

5° Appareils à vide.

Le vide est obtenu à l'aide d'une bonne trompe à eau et la dépression indiquée par un manomètre M de type habituel.

Une soupape de Berlemont prévient les retours d'eau et un robinet N permet d'isoler l'appareil.

MARCHE DE LA RECTIFICATION

L'appareil étant parfaitement nettoyé et séché, on remplit le gazomètre en prenant les précautions indiquées plus haut. Puis on introduit un poids connu de goudrons filtrés (1) dans le ballon. Le bouchon est alors soigneusement mastiqué au Golaz et on vérifie l'étanchéité de l'ensemble.

Ceci fait, on remplit le vase de Dewar de son mélange de glace et de chlorure de calcium, puis on met en action la trompe à vide jusqu'à ce que la dépression maximum soit atteinte. On ferme alors le robinet N. L'azote qui arrive peu à peu par le tube capillaire fait remonter lentement la pression. Quand celle-ci n'augmente plus sensiblement on refait le vide à nouveau. Cinq opérations semblables permettent de chasser presque complètement l'air contenu dans l'appareil.

On commence alors la rectification en chauffant lentement et en évitant tout courant d'air dans le laboratoire.

On vérifie la température du mélange réfrigérant et on verse un mélange de glace et de sel dans la conserve entourant le bocal I.

On note toutes les dix minutes la pression, la température de distillation et celle du bain d'huile. On veille à ce que cette dernière monte lentement et régulièrement.

(1) Le goudron est filtré parce qu'il tient en suspension un produit solide jaunâtre s'étant déposé dans le réfrigérant pendant la distillation. Ce produit est identifié page 43.

On recueille les portions suivantes :

PE $< 18^{o}$, dans le vase de Dewar ;
$18^{o} <$ PE $< 25^{o}$
$25^{o} <$ PE $< 40^{o}$
$40^{o} <$ PE $< 55^{o}$
$55^{o} <$ PE $< 110^{o}$
PE $> 110^{o}$

Pour rectifier la totalité des goudrons obtenus précédemment, soit 651 gr. 5, il faut faire quatre opérations. Chaque rectification proprement dite dure 14 à 15 heures ; la purge de l'air demande 10 heures.

A remarquer que pendant ces quatre rectifications la pression s'est toujours maintenue à 11-12 millimètres, et chaque fois j'ai eu très nettement l'impression d'un dégagement gazeux se produisant lorsque la température du distillat est d'environ 150°. On remarque alors la formation d'un léger brouillard dans l'appareil, le manomètre à tétralène à remonter (le ménisque du mercure convexe, dans la branche fermée, devient concave) puis, tandis que la température du bain d'huile croît, celle du distillat marque un léger retour en arrière de 5° à 6°; enfin l'ascension reprend.

Ceci semblerait bien indiquer qu'il y a destruction de certains composés en produits plus volatils et en gaz. Je n'ai pas pu étudier ce point, certainement très intéressant.

La température maxima de distillation est de 180°-185°.

Bilan des rectifications.

1° Goudrons bruts, 651 gr. 5.

2° Produits obtenus :

	Poids	% **
a) Produit solide*	2 gr.	0.33
b) Liquides rectifiés	526 gr. 6	80.82
c) Brais	98 gr. 8	15.16
d) Pertes et gaz	24 gr. 1	3.69
	651 gr. 5	

* Séparé par filtration

** Par rapport aux goudrons bruts

3° Détail du fractionnement des liquides.

N° des Ballons	P. E.	Poids	%
1	< 18°	13 gr. 80	2.62
2	18° à 25°	168 gr. 3	31.96
3	25° à 40°	140 gr. 2	26.63
4	40° à 55°	56 gr. 1	10.66
5	55° à 110°	61 gr. 8	11.73
6	> 110°	86 gr. 4	16.40
		526 gr. 6	

ANALYSE DES GOUDRONS

Nous avons donc séparé des goudrons bruts, provenant de la distillation dans le vide de la sciure de hêtre :

a) Un produit solide ;

b) Des goudrons rectifiés répartis suivant le point d'ébullition dans six ballons numérotés ;

c) Du brai.

C'est l'étude de ces divers produits que nous allons entreprendre maintenant.

Caractérisation du produit solide.

Nous avons vu page 41 que lors de la distillation de la sciure un produit blanc jaunâtre se solidifie dans le réfrigérant et, entraîné par les goudrons, s'y trouve en suspension à la fin de l'opération.

Au moment de la rectification des goudrons ceux-ci sont filtrés et on obtient alors un produit jaunâtre qui, débarrassé de la majeure partie des goudrons par essorage entre deux feuilles de papier filtre, pèse 2 grammes.

Purification.

Le produit étant soluble dans les mêmes solvants que les goudrons dont on veut le débarrasser, la purification est très délicate.

On traite d'abord par l'acétone, à 5 % d'eau, bouillante ; tout se dissout. Par concentration et refroidissement on obtient des flocons très légers qu'on sépare par filtration.

On concentre à nouveau et par une série d'opérations semblables on obtient finalement, d'une part un liquide de plus en plus riche en goudrons, et d'autre part un produit d'abord blanc puis de plus en plus impur.

Par une nouvelle série de cristallisations fractionnées on arrive à un produit blanc-jaune ne paraissant plus contenir de goudrons. Il pèse 1 gr. 5 environ.

Identification.

Produit blanc ambré, gras au toucher, insoluble dans l'eau bouillante à la surface de laquelle il forme des taches huileuses. Soluble dans l'éther à froid, très facilement à chaud. Soluble à chaud dans l'alcool, reprécipité à froid. La solubilité déterminée grossièrement est d'environ 3 % à chaud, 0,4 % à froid. Très soluble dans le sulfure de carbone. PF. 65°-68°.

L'acide sulfurique concentré n'a aucune action à froid. A chaud on observe un noircissement de la matière.

Cette action, le point de fusion et la solubilité dans l'acool permettent de croire qu'il s'agit là d'une paraffine.

La solubilité dans l'alcool chaud de la paraffine ordinaire est en effet d'environ 2,85 (52). De plus, il est fort plausible que de la paraffine doive se former dans la distillation du bois dans le vide, puisque Reichenbach la découvrit dans le goudron du bois distillé à l'air libre.

Le produit de Reichenbach fondait à 43°5, mais cette différence de point de fusion peut facilement s'expliquer parce que dans la pyrogénation à l'air libre la température étant plus élevée, les hydrocarbures peuvent subir un cracking qui, diminuant leur complexité, abaisse le point de fusion (1).

(1) Quand ces essais furent faits, j'ignorais les travaux de Pictet sur la lignine, sans quoi, au lieu de déterminer les solubilités, j'aurais fait l'analyse du produit qui était peut-être un homologue du mélène C^{30} H^{60} PF. 62. 63.

ANALYSE DES PRODUITS LIQUIDES

ETUDE DU CONTENU DU BALLON I

Produit recueilli dans le récipient K, placé dans le vase Dewar, pendant les différentes rectifications de goudrons.

Poids : 13 gr. 80.

On rectifie à nouveau sous la pression atmosphérique la totalité et on sépare en trois fractions. (On se sert pour cela d'un tube Lebel de 9 millimètres de diamètre et de 10 centimètres de haut.)

A PE $< 60^{o}$ poids : 2 grammes ;
B $60^{o} <$ PE $< 100^{o}$ poids : 5 gr. 8 ;
C $100^{o} <$ PE poids : 6 grammes.

La rectification est arrêtée quand la température de distillation atteint 100°, la fraction C étant constituée par ce qui reste de non distillé.

PRODUIT A

PE $< 60^{o}$ poids : 2 grammes.

Une nouvelle rectification permet de fractionner en trois portions A', A'', A'''.

A' PE $< 50^{o}$ poids : 0 gr. 7.

A' commence à distiller vers 35°, il ne présente pas de palier net. Liquide incolore, très volatil. Je n'ai rien pu identifier dans cette portion.

A'' $50^{o} <$ PE $< 60^{o}$ poids : 0 gr. 8.

La presque totalité passe vers 54°-56°. Incolore, odeur nette d'acétone.

La quantité obtenue étant trop faible pour qu'on puisse en préparer la semi-carbazone, on met en évidence la présence de l'acétone par une suite de réactions colorées sensibles et sûres.

1° *Réaction de Denigés.*

On prépare un peu de réactif nécessaire en mélangeant dans un matras 100 centimètres cubes d'eau distillée et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur ; on ajoute 5 grammes d'oxyde mercurique. On active la dissolution en chauffant. Quand elle est complète on laisse refroidir et on filtre.

5 centimètres cubes de ce réactif sont mis dans un tube à essai. On ajoute une goutte du liquide à caractériser. On fait bouillir 2 à 4 minutes et on obtient un précipité blanc. Ce précipité indique la présence d'alcools tertiaires, carbures éthyliques, aldéhydes, cétones, thiophène.

2° *Réaction de Legal.*

Dans un tube à essai on verse 2 centimètres cubes d'eau distillée, une goutte du produit à caractériser, cinq gouttes de solution fraîche de nitroprussiate de soude à 10 %, trois gouttes de lessive de soude, on agite, on additionne immédiatement de dix à douze gouttes d'acide acétique, on obtient une magnifique coloration rouge, ce qui caractérise une aldéhyde ou une cétone de la série grasse (ces fonctions en série aromatique produisent le plus souvent une coloration bleue (54)).

3° *Réaction de Piloty* (55).

Dans 1 centimètre cube d'eau distillée on met une goutte du produit à caractériser, on additionne d'une goutte de solution d'hydroxylamine à 10 % et d'une goutte de solution de soude à 5 % environ. On ajoute une grosse goutte de pyridine et de l'éther de façon à avoir une mince couche à la surface.

Puis on fait couler lentement un peu d'eau de brome et on agite. On arrête l'addition d'eau bromée quand la couche éthérée est nettement colorée en vert. Cette coloration est due à l'action du brome sur la pyridine, action ne s'effectuant que lorsqu'on est en présence d'un excès de brome, c'est-à-dire quand la transformation de l'acétoxime en dérivé bromonitrosé est complète. Le composé pyridique ayant une couleur jaune masquant en partie la coloration bleue du dérivé bromonitrosé, on le détruit par addition d'un centimètre cube d'eau oxygénée et on agite ; la coloration jaune vert disparaît pour faire place à la magnifique coloration bleue du bromonitrosé.

Cette réaction est caractéristique de la fonction cétonique.

4° *Réaction spécifique de l'acétone de Denigés* (56).

On chauffe dans un tube à essai de fort calibre trois ou quatre gouttes du produit et 10 centimètres cubes d'eau bromée à 0 cc. 6 de brome pour 100 centimètres cubes d'eau. Puis on porte le contenu du tube à l'ébullition jusqu'à disparition totale des vapeurs de brome et décoloration complète.

On obtient ainsi un liquide renfermant surtout de la bromacétone suivant la formule :

$$CH^3 - CO - CH^3 + Br^2 = HBr + CH^3 - CO - CH^2Br.$$

On prend 5 centimètres cubes de ce liquide d'odeur irritante, on additionne de 0 cc. 5 d'une solution de CO^3Na^2 à 10 % de sel anhydre, on porte quelques instants à l'ébullition pour transformer l'acétone en acétylcarbinol suivant la formule :

$$2CH^3 - CO - CH^2Br + CO^3Na^2 + H^2O = 2CH^3 - CO - CH^2OH + 2NaBr + CO^2$$

On laisse refroidir le liquide obtenu ; on en met 0 cc. 4 dans un tube à essai, on additionne de 0 cc. 1 d'une solution aqueuse de bromure de potassium à 4 % et 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, on agite et on ajoute 0 cc. 1 d'une solution alcoolique d'acide salicylique au 1/20. On agite encore, il se développe bientôt à froid une coloration violette extrêmement intense, Cette réaction est négative avec les homologues de la propanone et est spécifique de l'acétone.

Toutes ces réactions, l'odeur et le P. E. du produit A'' nous permettent donc d'affirmer que nous sommes en présence d'acétone presque pure.

— — — — A'''

Résidu restant dans le ballon. P. E. $\geq$ 60° on réunit cette portion à B.

PRODUIT B

60° < PE < 100°, poids : 5 gr. 8.

On y ajoute A'''.

On rectifie l'ensemble en utilisant le même tube Lebel que précédemment et en fractionnant en trois portions :

B' 60° < PE < 70°, poids : 2 grammes.
B'' 70° < PE < 100°, poids : 3 gr. 50.
B''' PE > 100°.

B''' est la fraction restant dans le ballon quand le thermomètre atteint 100°.

————B'

PE < 70° poids : 2 grammes.

Liquide à odeur d'alcool méthylique, doit contenir un peu d'acétone, car à la rectification deux gouttes sont passées avant 60°. On a un palier très net vers 64°-65°. Légère acidité saturée par une goutte de soude normale, donc à négliger.

Caractérisation de l'alcool méthylique.

On utilise la méthode de Denigés (57).

Principe : transformer l'alcool en aldéhyde qu'on caractérise par la réaction de Schiff à la fuschine bisulfitée, dans des conditions telles que seul le méthanal puisse donner une réaction positive.

3 gouttes de B' sont ajoutées à 3 centimètres cubes d'eau contenus dans un tube à essai. On verse successivement 0 cc 1 d'alcool éthylique pur (pour former l'acétal du formol qui réagit mieux sur la fuschine bisulfitée) 2 centimètres cubes de permanganate de potasse, à 2, 5 %.

On agite et ajoute 0 cc. 2 d'acide sulfurique pur. Dans ces conditions le méthanol est transformé en méthanal. Après trois minutes de repos, on ajoute 1 centimètre cube de solution aqueuse d'acide oxalique à 8 % ; on agite, le mélange se décolore par disparition du permanganate et devient brun clair par suite des oxydes de manganèse formés. On termine alors la décoloration à l'aide de 1 centimètre cube d'acide sulfurique pur et on agite.

Dans la solution parfaitement limpide on verse immédiatement 5 centimètres cubes de réactif de Schiff (voir préparation plus loin) et on abandonne. Après cinq minutes apparaît une coloration violette intense.

Dans ces conditions, cette réaction est caractéristique de la présence de l'alcool méthylique dans B'. Cependant, ayant ca-

ractérisé dans les produits de distillation du bois dans le vide, de grandes quantités de formol, j'ai craint que sa préexistence dans B' ne vînt fausser la réaction ci-dessus indiquée.

Réactif de Schiff.

Ce réactif est préparé non d'après la formule de Schiff, mais d'après celle de Leys (58) qui donne une plus grande sensibilité de réaction.

Dans 1.000 centimètres cubes d'une solution de fuschine à 1/1000 on verse 20 centimètres cubes de bisulfite de soude à 30° Baumé. Quand la liqueur est presque décolorée on ajoute 10 centimètres cubes d'HCl pur et concentré.

On attend huit jours avant d'employer.

Recherche des aldéhydes.

Dans un tube à essai on verse 1 centimètre cube d'eau, 1 goutte de B', 1 cc. 5 de réactif de Schiff et on agite ; après vingt minutes une teinte très pâle apparaît indiquant la présence de faibles quantités d'aldéhydes, la teinte diffère nettement de celle obtenue précédemment. Pour les mieux comparer on étend les liqueurs dans les mêmes proportions ; la réaction des aldéhydes est incomparablement plus faible et peu sensible.

Dosage de l'alcool.

Il est difficile de donner d'une façon très exacte l'alcool méthylique quand on se trouve en présence d'une aussi faible quantité.

Finalement j'ai employé la méthode suivante :

1 centimètre cube de B' est étendu de 9 centimètres cubes d'alcool éthylique et d'autre part 1 centimètre cube d'alcool méthylique pur est dilué dans les mêmes proportions.

On prélève 0 cc. 1 de chacun de ces mélanges et on les traite comme il est dit pour la caractérisation de l'alcool méthylique. On compare finalement les colorations à l'aide d'un colorimètre de Dubosc.

La teneur de B' en alcool méthylique pur déterminée par cette méthode est de 80 %.

Nous avons donc 1 gr. 6 d'alcool méthylique ; il est difficile de déterminer ce qui peut constituer les 0 gr. 4 restants ; cepen-

dant, bien que n'ayant pu le mettre en évidence, il est probable qu'il s'agit de sylvane, méthylfurfurane, dont le point d'ébullition est de 65°. Ce produit est signalé dans le goudron de sapin distillé à l'air libre ; on l'a isolé récemment du goudron de hêtre.

Ce qui me permet de croire à la présence de ce composé dans B' c'est que cette portion donne une réaction positive du copeau de sapin.

Au sujet de cette réaction, je tiens à faire remarquer que, bien que signalée par de nombreux auteurs, je n'ai pu trouver nulle part de détails sur les conditions dans lesquelles il faut se placer pour que cette réaction soit fidèle et sensible.

Après de nombreux essais je me suis arrêté au mode opératoire suivant : on utilise du sapin abattu depuis moins de deux ans. Au moment de l'emploi, on fait, à l'aide d'un rabot un copeau très mince, presque transparent, et on l'humecte d'une goutte d' HCL pur. On fait égoutter l'excès d'acide et après une minute on le sèche légèrement entre deux feuilles de papier filtre. On le suspend alors dans le tube à essai contenant quelques gouttes du produit soupçonné être du groupe du furfurane. On bouche le tube à essai et on le plonge quelques minutes dans un bain-marie à 50-60° (quand il y a peu de liquide le bouchon tient parfaitement). Le copeau prend alors une coloration verte très intense.

En opérant comme je viens de le dire, le copeau prend avec B' une coloration très nette, ce qui m'a permis de supposer qu'il devait y avoir là des traces non négligeables de sylvane que je n'ai pu identifier plus certainement.

————B''

$70° < PE < 100°$, poids : 3 gr. 5.

Liquide présentant une odeur d'acide acétique et une odeur plus légère, d'amandes amères, couleur un peu verdâtre, réaction franchement acide. On neutralise par 1 cc. 8 de soude normale en présence de phtaléine.

L'acidité calculée en acide acétique est donc de 0 gr. 108.

On distille le produit, neutralisé, jusqu'à sec.

On a un liquide B''_1.

Un résidu solide B''_2.

B''_1 —— Produit verdâtre. On épuise à l'éther; on a une solution éthérée $B''_1 e$ et une solution aqueuse $B''_1 a$

B''$_1a$

Liquide réducteur dans lequel on met en évidence la présence du formol par la fuschine bisulfitée comme je l'ai déjà indiqué. Cette partie n'a pas été dosée, une partie du formol ayant été détruite par la soude utilisée à la neutralisation de B''

B''$_1e$

Solution éthérée, séchée plusieurs jours sur SO^4Na^2. Puis l'éther est chassé lentement. On obtient finalement 0 gr. 6 d'un produit incolore passant de 70 à 80°, neutre donnant au copeau de sapin une coloration verte intense, virant lentement au rouge, ce qui laisserait supposer les présences simultanées de dérivés furaniques et hydrofuraniques qu'il est difficile de séparer et d'identifier par suite de la trop faible quantité du produit. Puis vers 85-90° un liquide vert, d'odeur forte plutôt agréable rappelant l'essence d'amandes amères. Poids : 0 gr. 4. Ce produit étant supposé être du diacétyle dont le P. E. est 88°, j'ai vérifié sa présence par la méthode suivante :

A 2 centimètres cubes d'une solution aqueuse de chlorhydrate de phénylhydrazine on ajoute la totalité de produit à identifier ; on obtient immédiatement un précipité cristallin qui doit être de la monophénylhydrazone. Ayant trop peu de produit pour faire recristalliser et prendre le point de fusion je chauffe le tube à essai et son contenu au bain-marie, ce qui doit transformer la monophénylhydrazone en dihydrazone.

Après refroidissement je filtre pour recueillir les cristaux et lave rapidement. Afin de vérifier que je suis bien en présence d'ozazone, je fais passer les cristaux dans un tube à essai et j'ajoute une goutte d'alcool puis je chauffe modérément avec 1 centimètre cube de chlorure ferrique, en solution à 10 %.

Après refroidissement j'agite avec de l'éther. Celui-ci prend une magnifique coloration rouge caractérisant la présence d'une ozazone d'α dicétone.

D'après Pechmann (59), il y a eu oxydation de l'ozazone suivant la formule :

$$\begin{matrix} CH^3 - C = N - NH - C^6H^5 \\ CH^3 - C = N - NH - C^6H^5 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH^3 - C = N - N - C^6H^5 \\ CH^3 - C = N - N - C^6H^5 \end{matrix} + H^2O$$

Nous sommes donc en présence d'une α dicétone. Comme d'autre part le P. E. est situé entre 85 et 90° et que le produit à identifier est vert comme le diacétyle, dont le P. E. est 88° nous pouvons conclure à la présence de ce dernier.

B''_2—— Résidu solide, évidemment composé de sels de soude. Il y a trop peu de produit pour qu'on puisse essayer une détermination quantitative des acides présents ; on vérifie seulement la présence des acides acétique et formique.

Acide acétique.

Une parcelle de B''_2 est mélangée d'un peu de carbonate de baryte et d'acide arsénieux ; on calcine le tout dans une nacelle : odeur repoussante et caractéristique de cacodyle prouvant la présence d'acide acétique.

Acide formique.

Ce qui reste de B''_2 est mis en solution dans 1 centimètre cube d'eau. On chauffe avec un volume égal de solution de nitrate d'argent. Réduction très nette qui ne peut être causée dans ces conditions que par l'acide formique.

RESUME DE L'ETUDE DU BALLON I

PE $<$ 18° sous 12 $\frac{m}{m}$ —— Poids : 13 gr. 8.

On fractionne sous pression normale en :

A	PE $<$ 60°	2 gr.
B	60° $<$ PE $<$ 100°	5 gr. 8.
C	100° $<$ PE	6 grammes.

A———

A'	PE $<$ 50°	0 gr. 7 non identifié.
A''	50° $<$ PE $<$ 60°	0 gr. 8 Acétone.
A'''	PE 60° $>$	remis dans B

B ———— + A'''

B' 60° $<$ PE $<$ 70° 2 gr. { 1.6 Alcool méthylique ; 0.4 Sylvane ?

B'' 70° $<$ PE $<$ 100° 3 gr. 5 { 0.1 Acides acétique et formique ; 0.6 Composés furaniques et hydrofurfuraniques. ; 0.4 Diacétyle. ; Divers, eau, indosés.

B''' PE $>$ 100

C———— + B'''

réunis au Ballon 2.

ETUDE DU CONTENU DU BALLON II

$18° < PE < 25°$ sous 12 ‰. Poids : 168 gr. 3.

On ajoute environ 6 gr. 2 provenant de 1 (C et B''', voir page 53).

On rectifie cette portion en se servant d'une colonne à cinq boules. On opère sous la pression atmosphérique. La colonne est enveloppée d'ouate afin d'éviter les refroidissements brusques. Enfin on condamne les issues du laboratoire et on se déplace sans brusquerie près de l'appareil, conditions nécessaires pour une bonne rectification.

Les produits distillés sont recueillis dans un ballon à tubulure latérale à laquelle est adapté un barboteur de Mohr contenant de l'eau afin de dissoudre les vapeurs de formol se dégageant pendant la distillation. Cette solution sera titrée à part.

On fractionne en :

A $PE < 95°$
B $95° < PE < 101°$.
C $PE > 101°$.

On arrête la rectification à 101° ; ce qui reste dans le ballon constitue C .

PRODUIT A

$PE < 95°$ poids : 19 gr. 5.

Pour l'étude on divise ce produit en deux portions, 10 grammes sont réservés et le reste est utilisé pour les essais qualitatifs.

Essais qualitatifs.

A est un liquide faiblement jaune, d'odeur piquante dans laquelle on retrouve cette odeur d'amande amère du ballon 1.

Réaction acide au tournesol.

1° Caractérisation du formol.

a) Quelques gouttes de *A* sont additionnées de 1 centimètre cube de solution de Schiff préparée suivant la formule indiquée à la page 49. On a une magnifique coloration rouge indiquant la présence d'une aldéhyde.

b) On prend une solution aqueuse d'aniline très étendue 3°/₀₀ et on y ajoute quelques gouttes de *A* (neutralisé par un peu de carbonate de chaux et filtré). On observe d'abord un trouble puis un précipité blanc floconneux de triphényltriméthylènetriamine.

Cette réaction d'après Trillat est caractéristique du formol et de l'aldéhyde acétique (60).

Le précipité est un peu rosé par suite de la présence de traces de furfurol.

c) On place sur une plaquette de verre une goutte de *A*, neutralisé comme il vient d'être dit, et une goutte d'ammoniaque. On évapore lentement et avec précaution, puis on humecte le résidu d'une solution saturée d'$HgCl^2$.

On obtient au microscope des cristaux hexaédriques devenant tétraédriques après quelque temps. C'est là la preuve certaine de la présence du formol (61).

2° Caractérisation de l'acétone,

On neutralise l'acidité puis on ajoute un excès de soude N 20 centimètres cubes et 10 centimètres cubes d'eau oxygénée afin d'oxyder le formol en acide formique. On attend 1 heure puis on distille le tout au bain d'huile après neutralisation. Le produit distille depuis 50°.

On fractionne en :

A' PE < 60°.
A'' 60° < PE < 70°.
A''' PE > 70°.
A'''' Résidu.

———A'

Ayant mis en évidence la présence de l'acétone dans le ballon 1, il est vraisemblable que ce produit constitue la majeure partie de A'.

On mélange A' de dix fois son volume du réactif suivant de Thiele (62).

Chlorhydrate de semi-carbazide : 11 grammes.
Acétate de soude crist. : 13 grammes.
Eau : 20 à 25 grammes.

On attend que la dissolution soit complète avant d'employer.

Dès que les deux liquides sont mélangés on voit se former des paillettes blanches qui précipitent ; après une nuit on filtre, on lave rapidement à l'eau. Le précipité est recueilli dans un tube à essai où on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il n'y a plus que quelques cristaux ; on sèche dans un verre de montre à l'étuve à 100°.

Pour prendre le point de fusion on s'est servi d'un bain d'huile dans lequel on introduit un thermomètre auquel adhère un tube fin contenant quelques cristaux de semi-carbazone.

On opère en prenant les précautions habituelles : Le thermomètre utilisé pour déterminer les points de fusion a été soigneusement étalonné ; de même quand le point de fusion, comme c'est le cas pour la semi-carbazone considérée, est très élevé ; on tient compte de la correction due à ce que la colonne thermométrique n'est pas en totalité à la température du bain. Cette correction est faite en utilisant la formule et les tables de Rimbach (63).

$$0{,}000156\ a\ (t - t^{o}).$$

Dans laquelle :

t est la température lue ;

t^{o} la température de l'air ambiant ;

a le nombre de degrés dont la colonne sort du bain.

Dans le cas actuel :

$t = 182$

$t^{o} = 18$

$a = 160$

La correction est donc de 4° environ, ce qui donne comme point de fusion corrigé 186° (1).

Nous avons donc bien de la semi-carbazone de l'acétone puisque son P. F. d'après Thiele est de 186-187°.

— — — A''

Portion très abondante, odeur nette d'alcool méthylique.

a) On l'identifie comme on l'a fait pour le ballon 1 (par formation de méthylal après avoir vérifié l'absence d'aldéhyde).

b) La majeure partie d'A'' est séchée sur le sulfate de soude plusieurs jours, puis on en prend la densité à l'aide d'un picnomètre.

(1) Dorénavant, seul le point de fusion corrigé sera donné.

D_4^{15} 0,833..

La densité de l'acide méthylique pur dans ces conditions est de 0,7958. Le séchage sur sulfate de soude étant peut-être incomplet, on a séché sur carbure de calcium, en opérant comme dans la préparation de l'alcool absolu ; j'ai obtenu alors une densité de 0,810 ce qui d'après les tables de Dittmar (64) correspond à un alcool à 95 %. Comme le produit mis en œuvre est presque anhydre (essai au SO^4Cu) il semble évident que l'alcool méthylique est souillé d'une autre impureté que l'eau.

D'autre part A' donne une réaction positive au copeau de sapin ; il est donc vraisemblable que l'impureté souillant l'alcool méthylique soit du sylvane, dont le PE est de 64° et la densité 0,9159 d'après Kishner (65).

Recherche de l'acétone.

Traces décélables par la réaction de Legal au nitroprussiate. La densité de l'acétone étant de 0,792 donc, légèrement plus faible que celle de l'alcool méthylique, sa présence ne va pas à l'encontre des conclusions précédentes sur le sylvane, au contraire.

——— A'''

Contient beaucoup d'eau puisque la portion A avant d'être distillée a été neutralisée par une solution aqueuse de soude. On épuise plusieurs fois à l'éther, ce qui donne une solution aqueuse.

A'''a

et une solution éthérée :

A'''e.

A'''a

Je n'ai rien trouvé que des traces de furfurol (voir caractérisation dans la portion B).

A'''e

Parfaitement séchée sur le sulfate de soude, cette fraction est soigneusement distillée. On obtient :

a) de 70 à 80°.

Quelques gouttes incolores donnant nettement la réaction du

copeau de sapin, mais la coloration verte passe un peu au rouge : groupe de l'hydrofurfurane, impossible à identifier, trop peu de produit.

b) de 85 à 90°.

Nous retrouvons le diacétyle déjà caractérisé dans le ballon 1. On le traite par le chlorhydrate de phénylhydrazine à froid, de façon à obtenir la monophénylhydrazone. Après recristallisation on prend le point de fusion qui est de 135-137°, ce qui correspond bien à celui indiqué par Pechmann (59).

c) Il reste dans le ballon un léger résidu brunâtre. Je signale dès maintenant que, chaque fois que dans une distillation les dernières portions se sont résinifiées ou ont formé une sorte de brai, le ballon a été soigneusement lavé à l'acétone et les solutions acétoniques réservées. Après étude des goudrons, cette solution sera évaporée et le résidu analysé.

Comme l'acétone donne assez facilement des produits de condensation, un tube témoin, contenant des quantités connues d'acétone et de brai, est préparé et l'analyse en sera faite avant celle de la solution inconnue.

———A''''

Résidu de la distillation de *A* après neutralisation ; composé de sels de soude des acides ; en particulier contient certainement du formiate provenant de l'oxydation du formol par l'eau oxygénée.

Caractérisation de l'acide acétique.

a) Une portion de A'''' mélangée de carbonate de baryte et d'anhydride arsénieux est calcinée : odeur nette de cacodyle.

b) A'''' est traité dans un petit ballon à distiller par l'acide sulfurique en quantité suffisante pour déplacer les acides (d'après la quantité de soude utilisée à la neutralisation). On chauffe quelques instants au réfrigérant ascendant, puis on distille. Le distillat ne contient pas d'acide sulfurique ; il présente une forte odeur d'acide acétique.

c) Avec $FeCl^3$ coloration rouge caractérisant la présence d'acides gras.

d) Chauffé avec l'acide sulfurique concentré et de l'alcool éthylique on perçoit très nettement l'odeur d'acétate et de formiate d'éthyle.

e) Avec du nitrate d'argent on obtient à froid un précipité blanc noircissant au chauffage.

Ces réactions permettent d'affirmer la présence d'acides acétique et formique. Pour l'acide formique un doute persiste au sujet de son origine puisque le formol identifié dans *A* a été oxydé et transformé en acide. Il ne saurait en être de même pour l'acide acétique, car nous n'avons pas trouvé d'aldéhyde acétique dans le ballon 1 où elle aurait dû se trouver normalement, son P. E., sous pression normale, étant de 21°. Il est même vraisemblable que, si elle s'est formée dans la pyrogénation du bois, elle n'a pu être condensée même dans le vase de Dewar.

Produit A (essais quantitatifs).

Dans le produit A ont donc été identifiés : le méthanal, l'acétone, le méthanol, le diacétyle, des acides.

Pour ces dosages 10 grammes de A sont réservés qui, mesurés à 15° dans une éprouvette graduée, occupent un volume de 11 cc. 1.

Dosage du formol.

1 centimètre cube de *A* exactement mesuré est étendu d'environ 10 centimètres cubes d'eau ; on verse 2 cc. 1 de solution de soude N jusqu'à virage en présence de phtaléine, et un excès de 20 centimètres cubes de soude et 10 centimètres cubes H^2O^2 fraîche. On opère dans un flacon émeri, on bouche. Après un quart d'heure de contact on ajoute du tournesol sensible et SO^4H^2 N jusqu'à virage. En tenant compte de l'acidité propre de l'eau oxygénée 1 cc. 6 de soude N ont été neutralisés par l'acide formique provenant du formol, ce qui correspond pour la totalité de *A* à 1,04, soit 1 gramme.

Dosage de l'acétone (66).

On prend 1 centimètre cube de A. On étend, neutralise l'acidité, oxyde le formol en milieu alcalin, puis on neutralise. On distille ensuite à siccité. Le distillat est étendu à 100 centimètres cubes. On prélève 25 centimètres cubes qu'on verse dans un bal-

lon de 90 centimètres cubes, on additionne de 25 centimètres cubes de réactif au sulfate mercurique, page 46. On maintient ensuite 10 minutes au bain-marie bouillant, on laisse refroidir puis on recueille le précipité sur filtre taré et on le lave avec 75 à 100 centimètres cubes d'eau froide, puis on sèche à 100° et on pèse.

On obtient la quantité d'acétone en multipliant par 0,06 le poids de précipité obtenu qui dans le cas présent est de 0 gr. 341, soit 1 gr. 73 pour *A*.

J'ai choisi cette méthode de dosage parce qu'aux essais elle m'a donné des résultats plus exacts que celle de Messinger ou de Krämer (67).

Le procédé employé repose sur la propriété qu'a l'acétone de donner avec un excès de sulfate mercurique un précipité cristallin dont la composition correspond à la formule :

$$(2\ SO^4Hg,\ 3HgO)^3\ 4\ CO(CH^3)^2$$

celui-ci séché à 110° prend la composition suivante :

$$2\ SO^4Hg,\ 3HgO,\ CO(CH^3)^2$$

Le poids moléculaire élevé de la combinaison qui prend naissance permet un dosage précis de faibles quantités d'acétone.

Dosage du méthanol.

L'alcool méthylique se trouvant dans cette portion en quantité assez importante est dosé par la méthode officielle anglaise d'analyse du méthylène.

Le principe de cette méthode est le suivant : transformer l'alcool en iodure de méthyle qu'on mesure volumétriquement.

22 grammes d'iode grossièrement pulvérisé et 5 centimètres cubes d'eau distillée sont placés dans un petit ballon que l'on refroidit dans l'eau glacée. On ajoute ensuite 5 centimètres cubes de méthylène. On ferme le ballon, agite doucement et reporte pendant 10 à 15 minutes dans l'eau glacée.

Après refroidissement complet, on ajoute au mélange d'iode et d'alcool 2 grammes de phosphore rouge et on relie immédiatement le ballon à un réfrigérant ascendant.

La réaction commence bientôt ; il faut la modérer en plaçant le ballon dans l'eau froide, car on pourrait perdre de l'alcool méthylique si la réaction devenait trop vive. Au bout de 15 à 20 minutes on chauffe peu à peu le bain d'eau à 75° et on main-

tient 15 à 20 minutes à cette température, en agitant fréquemment le flacon. On enlève ensuite le bain-marie et on laisse l'appareil refroidir de lui-même complètement, ce qui dure environ une heure. Le réfrigérant est alors disposé descendant et on distille lentement l'iodure de méthyle, d'abord à basse température puis vers la fin au bain-marie bouillant. L'extrémité du tube du réfrigérant est étirée en pointe qui plonge dans de l'eau placée dans une éprouvette graduée ; l'iodure de méthyle se rassemble sous l'eau et on lit son volume à 15°.

Le pourcentage en volume d'alcool méthylique dans le méthylène examiné s'obtient au moyen de la formule suivante :

$$\frac{\text{Nomb. de cc. de } CH^3I \times 0.647 \times 100}{\text{Nomb. de cc. de méthylène}} = \% \text{ en volume}$$

L'essai ayant porté sur 3 centimètres cubes de *A*, j'ai obtenu 2 cc. 8 d'iodure que j'ai mesuré exactement à l'aide d'une pipette graduée en 1/10 de centimètre cube.

En faisant le calcul on arrive à 60, 3 % d'alcool en volume dans A, soit 9 gr. 31. Cette méthode n'est peut-être pas très exacte mais il était difficile d'en employer une autre.

Dosage du diacétyle.

N'a pu être dosé faute de méthode connue. Cependant en se basant sur l'essai qualitatif qui portait sur 9 gr. 5 de *A* on peut déduire approximativement le pourcentage. Le liquide passant de 85 à 90° occupait un volume de 0 cc. 6 ; si on admet qu'il était composé de diacétyle et en tenant compte de la densité, 0.98 (68), nous arrivons pour la totalité de *A* à 1 gr. 2 environ.

Dosage de l'acidité.

5 centimètres cubes de A sont titrés à l'aide de soude décarbonatée normale en présence de phtaléine ; virage pour 10 cc. 5, soit une acidité de 2 gr. 73 calculée en acide acétique pour *A*.

J'ai mis en évidence la présence de l'acide acétique et de l'acide formique ; il s'agit maintenant, connaissant l'acidité totale, de déterminer les pourcentages de chacun de ces deux acides. Problème aisé à résoudre, semble-t-il, mais à la solution duquel j'ai perdu un tel temps, que je vais donner un résumé de tout ce que j'ai tenté, bien qu'ayant jusqu'à pré-

sent passé sous silence les essais infructueux de caractérisation ou de dosage.

Au point de vue bibliographique, comme pour tous les dosages délicats, le nombre des méthodes proposées est imposant, mais pas une seule n'est vraiment bonne.

Dans l'ordre chronologique :

a) (69) Principe : réduction du chlorure mercurique en chlorure mercureux par l'acide formique ; on dose ensuite le sel mercureux de diverses façons.

Portes et Ruyssen le déterminent par différence en dosant le sublimé non réduit à l'aide d'iodure de K ; le résultat doit être majoré d'un quart.

Scala pèse le calomel, mais, la réaction n'étant pas complète dans les conditions indiquées, le résultat est régulièrement trop faible.

Denigés rend d'abord la réaction plus complète en opérant dans des conditions bien déterminées et en présence d'acétate de soude.

La méthode de dosage est très élégante : on utilise une solution titrée de bichlorure de mercure et on dose la quantité non réduite par l'acide formique à l'aide de la méthode cyanoargentimétrique. La précision est bonne avec des solutions très diluées.

b) Réduction de l'acétate mercurique en acétate mercureux par l'acide formique.

D'après Leys (70) l'acide formique dans une solution d'acétate mercurique produit l'ensemble des réactions suivantes complètes à chaud :

$$2\,\begin{matrix}CH^3\text{-}COO\\CH^3\text{-}COO\end{matrix}\!>Hg + 4\,H\text{-}COO\,H \rightarrow 4\,CH^3COOH + 2\,\begin{matrix}H\text{-}COO\\H\text{-}COO\end{matrix}\!>Ag$$

$$2\,\begin{matrix}H\text{-}COO\\H\text{-}COO\end{matrix}\!>Hg \rightarrow \begin{matrix}H\text{-}COO\\H\text{-}COO\end{matrix}\!>Hg^2 + H\text{-}COOH + CO^2$$

$$\begin{matrix}H\text{-}COO\\H\text{-}COO\end{matrix}\!>Hg^2 + 2\,CH^3\,COOH \rightarrow \begin{matrix}CH^3\,COO\\CH^3\,COO\end{matrix}\!>Hg^2 + 2\,H\,COOH$$

On recueille l'acétate mercureux par filtration et on le dissout dans l'acide nitrique après l'avoir lavé et séché. On précipite le mercure par le chlorure de sodium et on pèse le calomel. Cette méthode est pratiquement assez délicate.

c) Transformation de l'acide formique en oxyde de carbone par l'acide sulfurique concentré (l'acide acétique est inattaquable).

Béhal (71) a signalé ce mode de dosage sans le mettre au point.

d) Réduction du sulfate mercurique en sulfate mercureux.

Pour Delahaye (72) les erreurs constatées dans les différentes méthodes de réduction des sels mercureux par l'acide formique proviennent de la ténuité du précipité de chlorure mercureux et de sa transformation facile en mercure et bichlorure, aussi préfère-t-il utiliser du sulfate mercurique. Le sulfate mercureux formé est stable et se dépose facilement, seulement sa solubilité dans l'eau n'est pas négligeable, 0, 21 % ; d'où nécessité d'une correction du 1/10 environ et difficulté du lavage.

e) Oxydation de l'acide formique par le permanganate de potassium en milieu alcalin.

Cette méthode très ancienne et faussement attribuée à Leiben fut imaginée par Péan de Saint-Gilles (73). La réaction est la suivante :

$$3\ H\text{-}COO\ Na + 2\ Mn\ O^4K \rightarrow 2\ Mn\ O^2 + CO^3Na^2 + CO^3HNa$$

Foucher (74) a déterminé les conditions de concentration, de température et de temps pour lesquelles l'acide formique seul est oxydé en présence des acides homologues supérieurs.

Sa méthode est simple : oxyder l'acide formique par un excès de permanganate. On dose cet excès à l'aide de sulfate ferreux et de permanganate. On conduit simultanément un essai témoin sans acide formique.

f) Différence des vitesses de distillation des divers acides volatils.

Cette méthode imaginée par Duclaux (75) est excellente pour les recherches biologiques, mais délicate à conduire et ne peut être appliquée que lorsque le mélange des acides formique et acétique est d'environ 30 du premier pour 100 du second. Au-dessus de cette teneur en acide formique, la courbe obtenue se rapproche de celle de l'acide acétique pur ; à 5 % les courbes sont confondues.

g) J'ai voulu d'abord essayer de perfectionner la méthode

d'oxydation par le permanganate en milieu alcalin. Son principal inconvénient est la difficulté qu'on éprouve à saisir le virage par suite de la formation de bioxyde de manganèse. J'ai tenté d'activer sa précipitation en opérant en présence d'oxyde de zinc indifférent comme dans le dosage d'un sel de manganèse ; je n'ai pu obtenir de bons résultats. (Ces essais ont été repris ultérieurement et semblent conduire à une bonne solution.)

h) Les poids moléculaires des acides formique et acétique étant assez différents j'ai essayé de mettre au point la méthode suivante : titrer à la soude le mélange acide, puis évaporer, peser les sels secs, et des deux équations obtenues tirer le poids de chaque acide. On a en effet, les poids moléculaires étant 46 et 60, x le poids d'acide formique et y celui d'acide acétique.

$$\frac{x}{46} + \frac{y}{60} = m.$$

m = nombre de molécules acides dans la prise (déterminée par titrage).

D'autre part, les poids moléculaires de HCO^2Na et CH^3CO^2Na étant 68 et 82 on a :

$$\frac{x}{46}68 + \frac{y}{60}82 = p$$

p = poids du résidu.

L'étude du résultat montre qu'une faible erreur de pesée entraîne une très grande dans la détermination de x ou y et malheureusement p n'est pas déterminé avec la précision à laquelle on pourrait s'attendre pour la raison suivante : les acétates de soude ou de potasse sont déliquescents. Néanmoins, en opérant avec des solutions d'acides purs on arrive, en s'entourant de précautions, à une erreur ne dépassant par 1 %. Il n'en est plus de même quand on dose les eaux acides qui nous intéressent car elles contiennent toujours une quantité très faible mais non négligeable de produits organiques divers qui se résinifiant pendant l'opération, augmentent l'erreur de pesée.

i) Des essais furent alors tentés dans un autre sens. On sait que sous l'influence de la chaleur les formiates et les acétates, en présence de soude, donnent lieu vers 400° aux réactions suivantes :

$$2\,(HCO^2Na) = H^2 + (CO^2Na)^2$$

puis $(CO^2Na)^2 = CO + CO^3Na^2$.

$$CH^3CO^2Na + NaOH = CH^4 + CO^3Na^2$$

Pratiquement ces décompositions se font entre 350° et 700°. On opérait dans un petit matras en Pyrex, chauffé au bain de sable, et dont le col recourbé débouchait sous une cloche remplie de mercure. Le dosage se ramenait donc à une analyse de gaz. (On dosait CH^4.) Le volume gazeux étant de 250 à 300 centimètres cubes pour 1 gramme, il semblait que la précision fût assez grande.

Il n'en est rien et je ne crois pas que le volume du gaz restant dans le matras après calcination en soit cause ; en effet, le matras était de quelques centimètres cubes seulement et à la fin de l'opération il était porté à une température élevée. Le volume gazeux ramené à la température ordinaire et comparé au gaz dégagé est donc pratiquement négligeable.

L'erreur plus forte provenait, sans doute, de ce que la décomposition de l'acétate n'est pas quantitative ou s'effectue trop lentement à la fin de l'opération. D'autre part, on l'arrête toujours trop tôt afin d'éviter la rentrée du mercure.

j) La décomposition gazeuse n'étant pas complète, j'ai tenté de déterminer exactement les conditions dans lesquelles il faut se placer afin de transformer, par le chauffage, le formiate en oxalate.

De nombreux essais m'ont permis de constater que la décomposition de l'oxalate commence avant que celle du formiate ne soit terminée.

k) Finalement, j'ai décidé d'employer la méthode des coefficients de partage.

Dans un travail publié en 1872, Berthelot et Jungfleisch (76) ont montré que lorsqu'on agite avec de l'éther une solution aqueuse d'un acide, une partie de cet acide reste dans l'eau et une autre passe dans l'éther. Ils ont appelé coefficient de partage le rapport entre le poids d'acide contenu dans la solution aqueuse et celui contenu dans le même volume de solution éthérée.

Ils ont énoncé les lois suivantes :

1° Le coefficient de partage est indépendant du volume relatif des deux dissolvants mais il dépend de la concentration et de la température.

2° L'acide homologue le plus élevé en condensation a le coefficient de partage le plus petit.

3° L'acide monobasique a un coefficient de partage plus faible que celui de l'acide bibasique correspondant.

4° Le coefficient de partage d'un acide monobasique est plus élevé que celui d'un acide bibasique de composition centésimale très voisine.

5° Les acides les moins oxygénés ont un coefficient de partage plus petit que les acides qui renferment autant de carbone et d'hydrogène.

Cette étude sur le coefficient de partage fut reprise par Berthelot et Saint-Martin (77), par Richet (78) et Garraud (79). Ce dernier détermine très exactement le coefficient de partage de différents acides et donne avec beaucoup de détails le mode opératoire, qui diffère du reste notablement de celui de Berthelot, qui n'est pas donné avec clarté dans les mémoires cités.

Tout d'abord, il convient d'employer des solvants purs ; aussi opère-t-on toujours avec de l'eau distillée, bouillie pour chasser l'acide carbonique et l'ammoniaque qu'elle peut contenir.

L'éther doit être absolument neutre, anhydre et sans alcool. On le sèche soigneusement sur du sodium en fils, le flacon dans lequel on sèche étant muni d'un tube contenant du chlorure de calcium afin de permettre le dégagement gazeux tout en évitant la réhydratation, puis on distille et on recueille le cœur du distillat. On obtient ainsi un éther dont la densité à 0° est 0,736, c'est-à-dire sensiblement chimiquement pur.

On recherche les aldéhydes à l'aide de la liqueur de Fehling, qui n'en décèle que des traces.

Pour le dosage, on opère de la façon suivante : Dans un tube de 100 centimètres cubes gradué en dixièmes de centimètre cube et bien bouché, on verse 50 centimètres cubes de solution aqueuse et 50 centimètres cubes d'éther. On agite énergiquement pendant 10 minutes (d'après Garraud, cinq minutes suffisent, mais l'agitation se fait plus difficilement à cause de l'étroitesse du tube) puis on laisse reposer dix minutes dans un bain d'eau à 15°.

On note ensuite le volume V de la solution aqueuse et celui V' de la solution éthérée. Puis on prélève 10 centimètres cubes de solution aqueuse à l'aide d'une pipette à longue tige, on verse dans une fiole conique, on ajoute une goutte de phtaléine et on dose l'acidité à la potasse $\left(\frac{N}{10}\right)$.

On prélève ensuite 10 centimètres cubes de solution éthérée qu'on verse dans une fiole d'attaque et que l'on dilue légèrement en ajoutant 10 centimètres cubes d'alcool (1) ordinaire à 95°, une goutte de phtaléine et on titre à la potasse $\left(\frac{N}{10}\right)$. On a déterminé à l'avance l'acidité de 10 centimètres cubes de l'éther pur employé et de 10 centimètres cubes d'alcool. Cette quantité est déduite de l'acidité trouvée dans la solution éthérée.

Si on emploie pour doser 10 centimètres cubes de solution aqueuse n, cc. de solution alcaline et n' cc pour le même volume de solution éthérée, on a en appelant a la valeur en acide dont il s'agit de 1 centimètre cube de la solution alcaline utilisée :

$$K = \frac{na}{n'a} = \frac{n}{n'}$$

K étant le coefficient de partage.

Les coefficients de partage déterminés par Garraud sont les suivants, je ne cite que ceux trouvés pour l'éther :

Acides formique	acétique	propionique	butyrique
2,5	2,1	0,55	0,15

Ces chiffres ne sont exacts que pour des concentrations inférieures à 5 %.

Cette méthode du coefficient de partage peut être utilisée pour la caractérisation d'un acide (Richet), mais on l'a utilisée aussi (Dénigés) (80) pour le dosage d'un mélange de deux acides.

Soit un volume A d'une solution aqueuse acide pouvant être complètement neutralisée par m centimètres cubes de solution alcaline titrée. Nous agitons cette solution acide avec un égal volume d'éther. Après agitation et repos, on mesure les volumes des solutions aqueuses et éthérées soit V' et V'.

(1) Ceci afin d'éviter l'obtention au cours du titrage d'un mélange hétérogène, ce qui gêne beaucoup pour la détermination du virage.

Soit n et n' les nombres de centimètres cubes de solution alcaline titrée employés pour neutraliser 10 centimètres cubes de solution aqueuse et 10 centimètres cubes de solution éthérée.

P le poids cherché du premier acide.

P' celui du second.

Si un centimètre cube de la solution alcaline neutralise p grammes du premier acide ou p' du second, nous avons, en appelant x et y les volumes de la solution alcaline qui seraient nécessaires pour saturer la totalité de chacun des acides :

$$x = \frac{P}{p} \text{ et } y = \frac{P'}{p'}$$

Or, quand on agite la solution aqueuse avec de l'éther, le premier acide se répartit inégalement entre les deux solvants en présence :

a grammes se dissolvent dans l'eau ;
e grammes se dissolvent dans l'éther.

De même pour le second acide :

a' restent en solution aqueuse ;
e' entrent en solution éthérée.

On a évidemment :

$$\begin{aligned} a + e &= P = xp \quad (I) \\ a' + e' &= P' = yp' \end{aligned}$$

Ceci posé, nous pouvons maintenant établir les équations suivantes :

$$x + y = \frac{Vn}{10} + \frac{V'n'}{10}$$

Mais, il résulte de la définition même du coefficient de partage que :

$$\frac{a}{V} : \frac{e}{V'} = \frac{V'a}{Ve} = K \text{ coef. de partage.}$$

$$e = \frac{V'a}{VK}$$

Si nous remplaçons e par sa valeur dans (1), il vient :

$$a + e = P = xp = a + \frac{V'a}{VK}$$

$$\text{soit : } xp = \frac{a\,(VK + V')}{VK}$$

$$\text{et } \frac{a}{p} = \frac{xVK}{(VK + V')} \quad (II)$$

De même pour le second acide on a

$$\frac{a'}{V} : \frac{e'}{V'} = K'$$

et en appliquant le même raisonnement que précédemment, on arrive à :

$$\frac{a'}{p'} = \frac{yVK'}{VK' + V'} \quad (III)$$

D'autre part, la quantité totale de solution alcaline nécessaire pour neutraliser la couche aqueuse est $\frac{Vn}{10}$.

C'est la somme des quantités pouvant neutraliser chacun des acides contenus dans la couche aqueuse, soit :

$$\frac{a}{p} + \frac{a'}{p'} = \frac{Vn}{10}$$

remplaçons $\frac{a}{p}$ et $\frac{a'}{p'}$ par leur valeur tirée de II et III, il vient :

$$\frac{n}{10} = \frac{xK}{VK + V'} + \frac{y\,K'}{VK' + V'} \quad (IV)$$

comme

$$y = mx$$

$$\frac{n}{10} = \frac{xK}{VK + V'} + \frac{(mx)\,K'}{VK' + V'}$$

et enfin :

$$x = \left(\frac{n}{10} - \frac{mK'}{VK' + V'}\right) : \frac{K}{VK + V'} - \frac{K'}{VK' + V'}$$

$$y = \left(\frac{mK}{VK + V'} - \frac{n}{10}\right) : \frac{K}{VK + V'} - \frac{K'}{VK' + V'}$$

de ces deux équations on tire donc x et y et on déduit ensuite facilement les quantités d'acides.

Cette méthode semble devoir être très exacte à condition d'employer des solutions contenant moins de 5 % d'acide. En fait, il y a deux causes d'erreurs assez importantes :

1°) La détermination de V et V' doit être faite très exactement ; une erreur de 1/10 de centimètre cube en entraînant une de 5 à 8 % (en valeur relative) dans le poids de chacun des acides.

Pour mesurer exactement V et V', j'ai utilisé une éprouvette graduée de 100 centimètres cubes (en 1/10 de centimètre cubes) d'une longueur telle que l'espace inutilisé soit d'environ 3 centimètres. On peut ainsi avoir par une série de retournements, une agitation suffisante sans avoir au-dessus de la couche éthérée un espace nuisible trop grand. A noter qu'après une agitation de cinq minutes à peu près une partie de l'éther s'est évaporée et sature l'atmosphère comprise entre la couche éthérée et le bouchon, et, lorsqu'on place l'éprouvette dans le bain d'eau à 15°, le niveau qui primitivement affleurait à la division 100, n'atteint que la division 99,7 ou 99,8. Je débouchais et affleurais rapidement avec de l'éther afin de remplacer celui évaporé : puis l'agitation était continuée.

2° Une différence d'une goutte de liqueur normale dans la détermination de n et n' entraîne une erreur de 5 % dans le calcul du poids des acides. On y remédie en utilisant des solutions décinormales.

Exemple :

50 centimètres cubes d'une solution connue, contenant 1 gr. 282 d'acide formique et 1 gr. 472 d'acide acétique, sont dosés par cette méthode. On trouve :

V = 53,6
V' = 46,4
n = 51,7 KOH (coefficient de normalité K = 0,137).
n' = 22,5
m = 382
K = 2,5
K' = 2,1

ce qui, en appliquant les formules indiquées plus haut, donne :

Acide formique : 1,280.
Acide acétique : 1,470.

Donc erreur assez faible.

L'avantage de cette méthode est d'être rapide et en plus de permettre le dosage d'un mélange d'acides acétique et formique aussi bien que d'un mélange d'acides acétique et propionique et c'est pourquoi je l'ai choisie.

Pour en revenir au dosage de l'acidité de A (voir page 61). Le produit de neutralisation par la soude est évaporé à sec. Le résidu est mis dans un ballon à distiller et les acides libérés par l'acide sulfurique (1).

En faisant les calculs on obtient :

$x = 80$ cc. soude $\frac{N}{10}$

$y = 25$ cc.

Soit pour la totalité de A

1 gr. 592 acide formique

0 gr. 649 acide acétique.

PRODUIT B (voir page 54).

$95 < PE < 101$, poids : 130 gr. 4.

On divise en deux portions : une de 50 grammes pour les essais qualitatifs, le reste pour les dosages.

Essais qualitatifs

Liquide à peine jaune fortement acide, odeur nette d'acide acétique et de formol.

Recherche du formol.

a) Par les procédés déjà vus page 54, réactions positives.

b) Par la méthode Trillat (81).

(1) On recommande généralement l'emploi d'acide phosphorique. Un certain nombre d'essais sur des solutions connues m'ont permis de constater qu'on obtient de très bons résultats en opérant comme suit :

La solution acide est neutralisée par un volume connu d'une solution titrée de soude ou de carbonate de soude employée en excès, puis, cette solution ayant été évaporée ou distillée, le résidu est mis dans un ballon à distiller avec une quantité d'acide sulfurique titré suffisante pour neutraliser exactement la quantité de solution alcaline primitivement utilisée. On ajoute 1/10 de centimètre cube. Après quelques minutes on distille presque à sec : Le distillat contient la totalité des acides organiques sans trace d'acide sulfurique entraîné. Dans les conditions les plus défavorables, l'erreur ne dépasse pas 1/200 en moins.

On prend 2 centimètres cubes de B, on ajoute ½ centimètre cube de diméthylaniline qu'on solubilise en acidulant de quelques gouttes d'acide sulfurique. On chauffe une demi-heure au bain-marie puis on alcalinise à la soude jusqu'à réaction nette au tournesol. La méthylaniline n'ayant pas réagi est libérée. On chasse cet excès en faisant bouillir jusqu'à disparition de l'odeur caractéristique de la base. On laisse refroidir et on filtre. On obtient un dépôt plus ou moins blanchâtre qu'on lave deux ou trois fois. On étend le filtre au fond d'une capsule de porcelaine ; on humecte d'acide acétique et on projette du bioxyde de plomb pulvérisé finement. On obtient autour de chaque grain une coloration bleue violacée.

Les réactions qui se produisent successivement sont :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > N\text{-}C^6H^4H \quad \begin{matrix} O \\ H\text{-}C\text{-}H \end{matrix} \quad H\ H^4C^6H\text{-}N < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

produit blanc qui oxydé devient

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > N\text{-}C^6H^4\text{-}CHOH\text{-}C^6H^4\text{-}N < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

hydrol coloré en bleu.

Recherche du méthanol.

20 centimètres cubes de produit B sont additionnés d'un excès de soude, d'eau oxygénée et après un quart d'heure neutralisés et distillés, afin d'éliminer les acides et le formol.

On recherche dans le distillat l'alcool méthylique comme il est indiqué pour le produit A (page 56), réaction positive mais faible.

Recherche de l'acétone.

On opère sur le produit ayant servi à rechercher l'alcool méthylique et comme il est dit pour le ballon I (page 46) ; réaction très faible, traces d'acétone.

Recherche du furfurol.

a) On prépare une solution aqueuse d'aniline à 2 % ; on acidule à l'acide chlorhydrique. On met dans un tube à essai 2 centimètres cubes de ce réactif et 1 centimètre cube de produit B : on obtient une coloration rouge caractéristique du furfurol (Stenhouse 82).

b) On mélange 1 centimètre cube de xylidine ordinaire et 1 centimètre cube d'acide acétique, auxquels on ajoute ½ centimètre cube d'alcool et on verse quelques gouttes de B ; on obtient encore une magnifique coloration rouge sang, caractéristique du furfurol (Schiff (83)).

Recherche des acides acétique et formique.

On neutralise 20 centimètres cubes de B par une solution de carbonate de soude et on évapore au bain-marie dans un cristallisoir. On obtient un produit un peu ambré qui est repris par l'eau chaude, filtré et évaporé à nouveau. Le résidu R obtenu est parfaitement blanc.

Sur ce produit on fait les réactions indiquées page 58 mettant en évidence la présence des acides acétique et formique.

En outre, on caractérise tout spécialement ce dernier par les trois réactions suivantes :

a) On ajoute à 3 ou 4 centimètres cubes d'une solution de bichromate de K à 0,5 % dans l'acide nitrique 36° Be quelques cristaux de R : on obtient à froid après quelques instants, une coloration bleu violet due à la formation de nitrate de chrome.

Dans ces conditions, cette réaction est caractéristique des formiates (84).

b) Dans un petit tube de pyrex très étroit on met quatre à cinq gouttes d'acide sulfurique puis quelques cristaux de R ; on chauffe sur toute la longueur du tube et on voit bientôt à l'extrémité la flamme bleue fugitive, mais très nette, de l'oxyde de carbone dégagé ce qui prouve encore la présence de formiate .

c) Le reste du résidu R est mis dans un petit ballon avec de l'acide sulfurique dilué, on chauffe un peu puis on distille. Le distillat est étendu à 100 centimètres cubes, on vérifie l'absence d'acide sulfurique entraîné, on met quatre gouttes de cette solution dans un tube à essai, 2 centimètres cubes d'eau, 2 gouttes de solution aqueuse de bleu de méthylène à 1/5000, on fait bouillir et immédiatement on ajoute 2 gouttes d'une solution de bisulfite de soude à 36° Be. On agite et le mélange se décolore.

Cette décoloration est due à la formation d'acide hydrosulfureux résultant de l'action de l'acide formique sur le bisulfite de soude et caractérise par conséquent la présence de cet acide (85).

Caractérisation de l'eau.

Il semble assez logique que dans cette portion de P. E. égal à 100°, on doive trouver une grande quantité d'eau, cependant comme nous sommes en présence de produits ayant été obtenus par distillation dans le vide, de sciure rigoureusement déshydratée et que, par conséquent, l'eau qui se trouve dans les goudrons ne préexistait pas dans le bois et ne s'est formée qu'au cours de la pyrogénation, la preuve certaine de sa présence offre un grand intérêt.

On prend 8 grammes de produit B, on y ajoute du carbonate de soude anhydre jusqu'à cessation de l'effervescence, on vérifie l'alcalinité de la solution à l'aide d'un papier de tournesol. La solution ainsi neutralisée est introduite dans un petit ballon à distiller. On distille lentement. Le P. E. est sensiblement de 100° (compte tenu de la pression). On rejette les 2 premiers centimètres cubes de distillat et on recueille les 3 suivants dans un tube à essais.

On place juste au milieu de ce tube, à l'aide d'un bouchon, un thermomètre de telle façon que le réservoir arrive à quelques millimètres du fond mais soit cependant complètement recouvert de liquide. On plonge le tout dans un mélange de glace et de sel ; le liquide contenu dans le tube se prend en masse. On retire le système du mélange réfrigérant et attend quelques minutes ; on peut alors facilement retirer du tube et suspendre à un support le thermomètre dont le réservoir est complètement entouré de produit solidifié. La température de fusion est celle qu'indique le thermomètre quand le petit bloc glisse et se détache du réservoir.

Avec le liquide étudié le point de fusion était de zéro degré. Dans les mêmes conditions on obtient un résultat comparable avec de l'eau distillée.

Comme identification de l'eau ceci est suffisant ; cependant, pour plus de certitude, j'ai fait l'essai suivant :

Un centimètre cube de liquide précédemment congelé est recueilli dans un tube à essai dans lequel on ajoute 0 gr. 3 d'alun déshydraté et on place au bain-marie jusqu'à complète dissolution, ce qui se produit rapidement.

On laisse refroidir lentement et on obtient à froid de magnifiques cristaux du système cubique, caractéristiques de l'alun cristallisé.

On peut donc avec certitude affirmer la présence de l'eau, seul liquide pouvant satisfaire à ces trois conditions : donner des aluns cristallisés, PE = 100°. PF = 0°.

On aurait pu encore prouver la présence de l'eau en décompodant dans un eudiomètre le liquide étudié par le courant électrique.

PRODUIT B

Essais quantitatifs

Nous avons donc identifié dans ce produit le méthanal, le méthanol, les acides acétique et formique, l'eau, des traces d'acétone et de furfurol.

Pour ces dosages, nous avons réservé 80 grammes occupant un volume de 75 cc. 8.

Dosage du formol.

On opère comme pour la portion A et par la même méthode. On ajoute la quantité de formol trouvée dans le barboteur (voir page 54). Formol total pour B : 6 gr. 3.

Dosage de l'alcool méthylique.

10 centimètres cubes de B sont neutralisés, traités par l'eau oxygénée en milieu alcalin afin d'oxyder le formol. On distille à sec après neutralisation. Le distillat est étendu à 100 centimètres cubes. On vérifie l'absence d'aldéhyde puis on dose l'alcool comme dans le ballon n° 1 par colorimétrie. Totalité pour B : 0 gr. 5.

Dosage de l'acétone.

On prélève 10 centimètres cubes du distillat précédent ; on traite par le réactif de Legal (voir page 46) ; on compare au colorimètre de Dubosc la coloration obtenue avec celle donnée par une solution témoin, au 1/1000 en volume, traitée simultanément et pareillement.

On constate que la solution inconnue contient sensiblement deux fois plus d'acétone, d'où la présence dans la totalité de B de 0 gr. 2 d'acétone.

Dosage des acides.

10 centimètres cubes de B sont neutralisés par 57 cc. 05 de soude N. On évapore à sec, on libère les acides et on distille comme

pour la portion A. On étend à 100 centimètres cubes, on prélève 50 centimètres cubes dans lesquels on dose les acides acétique et formique par la méthode du coefficient de partage (page 70). On trouve pour 10 centimètres cubes de B :

x (ac. formique) 277 cc. 8 soude $\left(\frac{n}{10}\right)$

y (ac. acétique) 292 cc. 5.

Ce qui fait pour la totalité de B :

15 gr. 77 ac. formique ;
21 gr. 66, ac. acétique.

PRODUIT C

PE > 104°, poids : 24 gr. 6.

Ce produit devrait être ajouté au ballon n° 3, mais comme il est brun foncé, ce qui semble indiquer qu'il contient des résines et autres produits résultant de la décomposition et de l'oxydation de certains des constituants de B, j'ai préféré le traiter à part.

10 grammes sont réservés pour les dosages et le reste utilisé à l'analyse qualitative.

Essais qualitatifs

Recherche du formol.

5 centimètres cubes de C sont neutralisés par une solution de carbonate de soude. On remarque au fur et à mesure de la neutralisation des flocons bruns qui précipitent (voir paragraphe suivant). La solution est filtrée, puis distillée à sec ; le distillat est étendu à 50 centimètres cubes.

On caractérise la présence du formol dans le liquide par les réactions déjà indiquées (page 54). De même on décèle des traces d'acétone et d'alcool méthylique.

Caractérisation du corps brun précipité.

Les flocons bruns formés lors de la neutralisation de C sont recueillis, lavés et séchés. On obtient une petite quantité d'une poudre foncée un peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther

et le sulfure de carbone, soluble dans les alcalis, l'acide acétique, l'acétone. Impossible de la faire cristalliser. Avec les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, on obtient une coloration rougeâtre.

Point de fusion mal défini, décomposition vers 240-250°.

Il est très difficile de caractériser ce produit qu'on ne peut obtenir cristallisé et dont rien ne permet de juger l'état de pureté ce qui rend illusoire toute tentative de détermination de la formule par les méthodes ordinaires. Cependant, la présence du furfurol dans le liquide C et les réactions, ci-dessus indiquées de coloration du produit par les acides, permettent de le rapprocher du métafurfurol de Stenhouse (106).

Ce composé dont on ne trouve pas trace dans la littérature chimique depuis les travaux de l'auteur cité, accompagne, d'après ce dernier, le furfurol brut quelle que soit son origine.

Huile aromatique ne formant pas de combinaison cristallisée avec l'ammoniaque. Point d'ébullition un peu plus élevé que celui du furfurol. Très oxydable, elle se transforme pendant la distillation en une résine brune qui, mélangée avec quelques gouttes d'acide (chlorhydrique, nitrique ou sulfurique) donne aussitôt une remarquable couleur pourpre.

Enfin, par ébullition en présence d'alcali dilué, l'oxydation du métafurfurol est rapide et un liquide en contenant se colore en brun.

Toutes ces réactions : précipitation en présence d'alcali, poudre brune se colorant en rouge sous l'influence des acides sont données par le corps brun obtenu à partir du produit C. Il est vraisemblable qu'il résulte de la résinification du métafurfurol qui existe sans doute à côté du furfurol. La composition centésimale du corps brun obtenu est la suivante :

$$C = 55,10$$
$$H = 4,73$$
$$O = 40,17$$

Recherche des acides.

L'odeur violente d'acide acétique indique assez nettement la présence de cet acide ; quant à l'acide formique, on le caractérise comme il est dit page 73 en se servant, après purification, du résidu obtenu dans la recherche du formol par neutralisation de C et distillation à sec.

Recherche des phénols et du furfurol.

5 centimètres cubes de C sont neutralisés par une solution de carbonate de soude. On épuise à l'éther et on décante la solution éthérée ; on y ajoute 5 centimètres cubes d'eau et on chasse l'éther au bain-marie à 60° environ ; solution C. c.

a) Dans C. c. on caractérise le furfurol comme il est dit page 72 pour la portion B. Il n'y a pas assez de furfurol pour préparer la furfuramide.

b) Pour rechercher les phénols, on prend 1 centimètre cube de C.c. qu'on traite par le réactif de Millon. Réaction positive très nette.

Au sujet de ce réactif il est à remarquer que les formules de préparation actuellement données dans les livres de chimie analytique diffèrent notablement de l'originale.

D'après Denigés (107) : « Il faut traiter à froid une partie de mercure par deux parties d'acide azotique à 40° Bé ; achever la solution en chauffant légèrement et, quand elle est complète, ajouter au liquide le double de son volume d'eau. Laisser déposer 24 heures ; au bout de ce temps, séparer des cristaux formés la liqueur claire qui constitue le réactif de Millon ».

Suivant Bertrand (108) : « On prépare le réactif de Millon en faisant dissoudre une partie de mercure dans deux parties d'acide nitrique à 36° Bé et en chauffant légèrement à la fin s'il est nécessaire. Après dissolution complète on étend le liquide vert de deux volumes d'eau, on agite et on décante. »

Millon (109) dans son mémoire original donne le mode opératoire suivant : « On verse sur le métal pur un poids égal d'acide nitrique à 4 ½ équivalents d'eau. La réaction s'établit vivement à froid ; lorsqu'elle s'est ralentie, on chauffe très doucement jusqu'à dissolution complète du métal. A ce point on s'arrête et l'on ajoute deux volumes d'eau pour un volume de solution mercurielle. On décante après quelques heures la partie liquide qui surnage un mélange cristallisé de nitrate et nitrite mercureux. »

Pratiquement cependant les formules ci-dessus donnent à peu près des réactifs de même sensibilité. L'action du réactif de Millon sur les phénols n'est d'ailleurs pas très bien connue.

Les nitrates mercureux ou mercuriques purs, seuls ou mélangés, n'ont aucune action sur les phénols ce qui rend très vraisemblable l'hypothèse de Vaubel (112) qui fait intervenir l'action préliminaire du bioxyde d'azote sur le phénol.

PRODUIT C

Essais quantitatifs

Les 10 grammes de produit réservés ont un volume de 9 cc. 5

Dosage du formol et du furfurol.

On neutralise 4 centimètres cubes de C à l'aide de carbonate de soude. On dilue la solution et on distille à sec ; le distillat est étendu à 40 centimètres cubes.

a) Sur 20 centimètres cubes on dose le formol par la méthode indiquée page 59. On trouve pour la totalité de C : 0 gr. 6.

b) Sur 10 centimètres cubes, on dose le furfurol par colorimétrie à l'aide du colorimètre de Dubosc et en comparant avec une solution aqueuse de titre connu (1 % en volume).

On opère comme suit : 1 centimètre cube de la solution témoin est étendu à 10 centimètres cubes ; on ajoute 10 gouttes d'aniline pure et 1 centimètre cube d'acide acétique cristallisable.

On traite de même la prise d'essai de 10 centimètres cubes de la solution inconnue ; on attend 20 minutes avant de comparer au colorimètre les colorations obtenues.

On trouve ainsi 0 gr. 3 de furfurol dans C.

Dosage des acides.

5 centimètres cubes de C sont neutralisés par 45 cc. 9 de solution de soude N. On évapore à sec, déplace les acides et on les dose par la méthode du coefficient de partage comme il est expliqué pour A. En faisant les calculs on trouve pour 5 cent. cubes de C :

x (acide formique) = 2 cc. 1 solution N.
y (acide acétique) = 43 cc. 8.

ce qui, pour la totalité de C, correspond à 0 gr. 45 d'acide formique et 12 gr. 2 d'acide acétique.

Dosage du corps brun.

Les flocons de ce produit, formés dans la neutralisation de 4 grammes de C par le carbonate de soude, ont été recueillis sur le filtre ; de même le résidu de la distillation a été épuisé à l'acétone. On met le tout en solution acétonique et on évapore : on obtient après séchage 0 gr. 060 de produit brun soit 0 gr. 350 pour C.

RESUME DE L'ETUDE DU BALLON II

$18^0 < PE < 25^0$ sous 12 m/m. Poids : 168 gr. 30

Résidu des précédentes rectifications 6 gr. 20

174 gr. 50

On fractionne en

A PE $< 95^0$ 19 gr. 50

B $95^0 < PE < 104^0$ 130 gr. 40

C PE $> 104^0$ 24 gr. 60

A	PE $< 95^0$	Poids : 19,50 gr.
	Formol	1
	Acétone	1,73
	Al. méthylique	9,31
	Diacétyle	1,20
	Ac. formique	1,59
	Ac. acétique	0,65
	Sylvane ?	
	Furfurol	traces
	Groupe de l'hydrofurfurane ?	
	Eau et indosés	4,02
		19,50
B	$95^0 < PE < 104^0$	Poids : 130,40 gr.
	Formol	6,30
	Al. méthylique	0,50
	Acétone	0,20
	Ac. formique	15,80
	Ac. acétique	21,70
	Furfurol	traces
	Eau, indosés	85,90
		130,40
C	PE $> 104^0$	Poids : 24,60 gr.
	Ac. acétique	12,20
	Ac. formique	0,45
	Furfurol	0,30
	Formol	0,60
	Al. méthylique	traces
	Phénols	traces
	Corps brun ?	0,35
	Eau et indosés	10,70
		24,60

ETUDE DU CONTENU DU BALLON N° 3

$25^0 < PE < 40^0$ sous 12 millimètres. Poids : 140 gr. 2.

On rectifie en prenant les précautions habituelles et en utilisant une colonne à rectifier à cinq boules.

On fractionne en :

A $PE < 90^0$	2,3 gr.
B $90^0 < PE < 105^0$	119,4
C $PE > 105^0$	16,8
Pertes	1,7
	140,2 gr.

Les produits fractionnés sont recueillis dans des ballons à distiller dont la tubulure latérale communique avec un barboteur de Mohr contenant de l'eau. Ce dispositif évite les pertes de formol. On dose ensuite le formol dissous qu'on ajoute à celui trouvé dans B.

Les produits A, B, C, ne sont pas analysés séparément : des essais préliminaires ayant démontré qu'il est préférable de rectifier séparément les liquides des ballons 3 et 4 et de doser ensuite simultanément les produits de même point d'ébullition.

ETUDE DU CONTENU DE BALLON N° 4

$40^0 < PE < 55^0$ sous 12 millimètres. Poids : 56 gr. 1.

On rectifie cette portion en opérant exactement comme il est dit pour le ballon 3. On a :

A $PE > 90^0$	2,1 gr.
B $90^0 < PE < 105$	25,9
C $PE > 105^0$	2,76
Pertes	0,5
	56,1

En résumé les ballons 3 et 4 sont divisés en 3 portions :

A $PE < 90^0$	4,4 gr. (2,3 + 2,1)
B $90^0 < PE < 105^0$	145,3 gr. (119,4 + 25,9)
C $PE > 105^0$	44,4 gr. (16,8 + 27,6)

PRODUIT A

PE $<$ 90°, poids : 4 gr. 4

On rectifie cette portion avec précaution en se servant d'un petit ballon et d'un tube Lebel déjà décrit.

On divise en :

A'	PE $<$ 60	2,8 gr.
A''	60° $<$ PE $<$ 82°	0,5
A'''	PE $>$ 82°	0,5
Pertes		0,6

——— A'

PE $<$ 60°, Poids : 2 gr. 8,
volume : 3 cc. 8.

Pendant la rectification il passe vers 45-50° une goutte de produit incolore ; vers 50-52° le distillat devient vert puis incolore. Il serait intéressant de séparer ces différents produits, mais les quantités sont tellement faibles qu'il est impossible de le faire.

Essais qualitatifs

Le liquide A' est acide au tournesol, légèrement verdâtre et d'une odeur agréable.

Recherche de l'acétone.

a) Par la réaction de Legal, traces ;

b) Par préparation de semi-carbazone, pas de cristaux nets.

Recherche du formol.

a) Par la fuschine bisulfitée, réaction positive, donc alhéhydes.

b) On place sur une plaquette de verre une goutte d'A', neutralisée, et une goutte d'ammoniaque. On évapore à sec puis on humecte le résidu d'une solution saturée de chlorure mercurique. Au microscope on observe des cristaux caractéristiques. (Voir détails page 55.)

Recherche du furane.

Par la méthode du copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique ; coloration assez nette. Il est difficile de déterminer

exactement le composé donnant cette réaction. On ne connaît pas de corps du groupe du furfurane dont le point d'ébullition soit compris entre 45 et 60°. S'agit-il du furane PE 35° ou du sylvane PE 63° ?

Recherche de l'alcool méthylique.

On opère sur 0 cc. 5 de A' qu'on traite par 2 centimètres cubes de soude N et 2 centimètres cubes d'eau oxygénée en tube bouché. Après deux heures on dilue à 6 centimètres cubes environ et on distille dans un petit ballon muni du tube Lebel. On recueille le premier centimètre cube du distillat dans lequel on caractérise l'alcool méthylique par le procédé de Denigés (page 48). Réaction positive.

Recherche de l'acétate de méthyle.

On le caractérise par formation de l'acétamide dont le P. F. est de 82°.

$$CH^3CO^2CH^3 + NH^3 = CH^3CONH^2 + CH^3OH.$$

D'après Dumas (86) on obtient facilement l'acétamide par digestion de l'éther sel avec ammoniaque mais il ne donne aucun détail opératoire.

Hofmann (87) est un peu plus explicite et recommande de laisser une journée ou d'opérer à chaud.

Etant donnée la faible quantité du produit à ma disposition, j'ai fait plusieurs essais sur de l'acétate de méthyle pur et je me suis finalement arrêté au mode opératoire suivant (rendt. 80 à 90 %) : 0 cc. 5 de A' sont mis dans un tube de 10 millimètres de diamètre et on ajoute 3 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée obtenue en sursaturant de gaz ammoniac une solution commerciale refroidie.

On scelle le tube et on le place 7 heures dans un bain-marie bouillant faiblement. On l'ouvre après 15 heures de refroidissement. Le produit est évaporé au bain-marie sur un verre de montre. On obtient de belles aiguilles légèrement teintées de jaune et déliquescentes. On termine l'évaporation à l'étuve et on laisse refroidir au dessicateur. Le produit A' étant acide, on peut être en présence d'un mélange d'acétamide et d'acétate d'ammoniaque. On reprend alors le résidu à l'éther dans lequel l'acé-

tamide est soluble tandis que l'acétate d'ammoniaque y est insoluble. On filtre.

La solution éthérée évaporée abandonne des paillettes hexagonales incolores de P. F. 80-81°. D'après Hofmann, l'acétamide fond vers 82-83°.

Le résidu insoluble dans l'éther est dissous dans quelques gouttes d'eau, filtré, évaporé à l'étuve et placé au dessicateur. On obtient par refroidissement de belles aiguilles. Le P. F. pris avec précaution, en ne sortant le produit du dessicateur qu'au moment de le projeter sur le bloc Maquenne, est de 87° (Haller 89° pour l'acétate d'ammoniaque).

Ces aiguilles chauffées sur une capsule se volatilisent sans résidu. Ces caractères permettent d'affirmer la présence d'acétamide, paillettes hexagonales solubles dans l'éther, P. F. = 82° ; et d'acétate d'ammoniaque, aiguilles déliquescentes insolubles dans l'éther, fondant à 89°, ce qui prouve la présence dans A' d'acétate de méthyle et d'acide acétique.

On ne peut en effet admettre que l'acétamide provienne d'un autre éther que l'acétate de méthyle dont le P. E. de 55° correspond à un palier très net remarqué lors de la rectification.

D'autre part, la présence de l'acétate d'éthyle P. E. 74° est peu probable dans un produit distillant au-dessous de 60°. Enfin, la présence d'acétate de méthyle est vraisemblable puisque nous sommes en présence d'acide acétique et d'alcool méthylique.

Faut-il conclure que l'acétate de méthyle est un des produits de la décomposition du bois ? Je ne le pense pas, car son P. E. aurait dû le faire rencontrer dans les ballons 1 et 2 qui n'en contenaient pas.

Il semble bien que sa présence dans les ballons 3 et 4 dont les produits lors des rectifications ont subi l'action de la chaleur plus longuement que ceux des ballons 1 et 2 prouve au contraire que cet éther résulte de l'éthérification de l'alcool méthylique par l'acide acétique, produits directs de la distillation du bois.

PRODUIT A'

Essais quantitatifs

Dosage du formol.

Par colorimétrie par la fuschine bisulfitée. On traite 0 cc. 1 de A' par 5 centimètres cubes de fuschine bisulfitée préparée comme il est dit page 49.

D'autre part, on prépare un témoin en se servant d'une solution de formol à 4% dont on prélève 0 cc. 1 qu'on additionne de 5 centimètres cubes de fuschine bisulfitée. On compare les solutions après 2 heures à l'aide d'un colorimètre de Dubosc. On trouve ainsi pour la totalité de A' 0 gr. 008 de formol.

Dosage de l'alcool méthylique.

On le dose par colorimétrie comme il est dit page 49 en modifiant légèrement la méthode. En effet, le liquide à doser contient de l'alcool méthylique et du formol et ce dernier agissant sur la fuschine bisulfitée fausse le dosage. D'autre part, la trop faible quantité de produit A' ne permet pas d'éliminer le formol.

J'ai tourné la difficulté en opérant comme suit :

0 cc. 1 de A' sont traités comme il est dit page 49. De même pour le témoin, mais à ce dernier j'ajoute, après addition de la fuschine, 0 cc. 1 de A'. De cette façon, le formol développant une coloration identique dans le témoin et la prise d'essai à doser, la comparaison redevient possible.

Plusieurs essais effectués sur des solutions d'alcool méthylique et de formol de titre connu m'ont donné de bons résultats avec des liqueurs évidemment très diluées en formol et d'une concentration comparable à celle de A'.

On trouve pour la totalité de A' 0 gr. 9 d'alcool méthylique.

Dosage de l'acidité.

S'effectue sur le reste d'A' 0 cc. 45. On titre à l'aide de potasse $\left(\frac{N}{10}\right)$ en opérant lentement et jusqu'à virage persistant. On verse ainsi 1 cc. 3 de solution alcaline. Au cours de ce dosage le formol est décomposé suivant la réaction de Canizzaro et d'après la formule :

$$[2HCOH + KOH = HCO^2K + HCH^2OH]$$

en tenant compte de la quantité de formol contenue dans la prise d'essai, on trouve que 1 cc. 1 de potasse $\left(\frac{N}{10}\right)$ ont neutralisé l'acidité de A'. Le surplus 0 cc. 2 ayant décomposé le formol.

Dans la totalité de A' il y a donc 0 gr. 046 d'acide exprimé en acide acétique.

Dosage de l'acétate de méthyle.

Après saturation de l'acidité on ajoute un excès de solution alcaline, 30 centimètres cubes. On adapte à la fiole un tube de 1 mètre de long servant le réfrigérant à reflux et on chauffe une heure au bain-marie.

Après refroidissement on titre l'alcali en excès au moyen d'une solution d'acide oxalique.

22 cc. 5 de potasse $\left(\frac{N}{10}\right)$ ont été utilisés à saponifier l'éther, ce qui correspond pour A' à 1 gr. 19 d'acétate de méthyle.

Le produit résultant du dosage est épuisé à l'éther. On obtient une solution aqueuse et une solution éthérée.

Solution aqueuse.

Doit contenir les sels de potassium des acides et de l'oxalate. On élimine ce dernier par une solution de sulfate de Ca. On filtre puis on évapore à sec.

Dans le résidu on caractérise l'acide acétique par formation de cacodyle (très net) et l'acide formique par réduction du nitrate d'argent (traces). Cet acide formique semble provenir en presque totalité de l'oxydation du formol, car il y en a fort peu.

Solution éthérée.

On la sèche sur du sulfate de soude puis on chasse l'éther, mais il reste trop peu de produit pour qu'on puisse identifier l'alcool.

——A''

$60^0 < PE < 82^0$ Poids : 0 gr. 5

Volume : 0 cc. 63

Liquide clair vert, odeur d'amandes amères, réaction acide.

Recherche du formol.

Par la fuschine bisulfitée, en milieu acide. Réaction positive.

Recherche de l'acétone.

Réaction de Legal au nitroprussiate : traces.

Recherche du furfurol.

Par le mélange de xylidine et d'acide acétique (voir page 72). réaction positive nette. La faible quantité du produit ne permet pas un plus grand nombre d'essais.

Dosage du formol.

Par colorimétrie comme il est dit page 59, 0 gr. 03.

Dosage de l'alcool méthylique.

Par colorimétrie (page 49), 0 gr. 45.

PRODUIT B

$90^{\circ} < PE < 105^{\circ}$, Poids	145 gr. 3
on y ajoute A''' (page 82)	0 gr. 5
Soit	145 gr. 8
volume :	139 cc. 8.

Liquide légèrement teinté en jaune et fonçant par vieillissement, réaction fortement acide, odeur d'acide acétique.

Essais qualitatifs

25 centimètres cubes de B sont neutralisés à l'aide d'une solution titrée de carbonate de soude dont on utilise un excès.

On distille à siccité. On obtient :

Une solution aqueuse B.a.

Un résidu B.r.

On effectue avec la solution les essais suivants.

Recherche du formol.

a) Par la fuschine bisulfitée ;

b) Par la réaction de Trillat à la diméthylaniline (page 71);

c) Par la méthode microchimique décrite page 54.

Ces réactions sont toutes nettement positives et permettent d'affirmer la présence du formol.

Recherche de l'acétone.

a) Par la réaction de Legal au nitroprussiate (page 46), aucune trace.

Recherche du furfurol.

a) Par la xylidine et l'acide acétique coloration très intense.

Recherche de l'alcool méthylique.

10 centimètres cubes de B.a. sont versés dans un flacon émeri. On ajoute 20 centimètres cubes de soude (N) et 20 centimètres cubes d'eau oxygénée pour oxyder le formol. On attend deux heures, puis après neutralisation on distille dans un petit ballon muni d'un tube Lebel. On recherche l'alcool méthylique par le procédé Denigés au méthylal (page 46) sur les dix premiers centimètres cubes de distillat. Réaction positive très faible.

Recherche des acides.

On opère sur le résidu B.r. C'est un produit brunâtre déliquescent. On le reprend par l'eau, filtre et évapore à sec. On obtient ainsi un résidu contenant vraisemblablement une grande quantité d'acétate de soude.

Afin d'éliminer la majeure partie de ce sel, on le laisse digérer dans l'alcool, puis on filtre et on recommence deux fois cette opération. De cette façon l'acétate de soude étant soluble dans l'alcool, alors que le formiate et le carbonate y sont insolubles, la solution alcoolique contiendra la majeure partie de l'acétate, tandis que le résidu sera surtout composé de formiate et de carbonate.

Finalement on sèche le résidu r' et on évapore la solution alcoolique à sec r''.

Recherche de l'acide formique.

On utilise le résidu r'.

a) Une partie mise en solution dans l'eau et neutralisée pour

décomposer le carbonate de soude est additionnée de nitrate d'argent : réduction faible, très lente à se produire.

b) Un peu de r' est ajouté à 3 centimètres cubes d'une solution de bichromate de potassium dans l'acide nitrique (page 73), réduction lente.

On peut de ces essais conclure à la présence de faibles quantités d'acide formique.

Recherche de l'acide acétique.

On utilise r''.

a) Avec du carbonate de baryte et de l'anhydride arsénieux, formation de cacodyle ;

b) Avec de l'acide sulfurique, odeur forte d'acide acétique ;

c) Avec de l'alcool éthylique et un peu d'acide sulfurique, par chauffage, dégagement d'acétate d'éthyle.

Recherche des phénols.

10 centimètres cubes de B. sont neutralisés par du carbonate de soude. On épuise à l'éther. La solution jaunâtre obtenue est agitée avec 10 centimètres cubes de soude normale. La liqueur alcaline décantée puis neutralisée par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (N) est épuisée par l'éther.

La solution éthérée doit donc contenir les phénols de B. En évaporant à sec on obtient un résidu négligeable, cependant un peu de réactif de Millon versé sur le verre de montre dans lequel on a effectué l'évaporation prend une coloration nettement rouge donc : traces de phénols.

A noter que chaque fois qu'on neutralise le produit B, soit par un carbonate, soit surtout par un alcali, il se produit un précipité rouge brun foncant à l'air, en même temps on perçoit une odeur forte rappelant celle des amandes amères.

Le produit précipité est insoluble dans l'éther, soluble dans l'acide acétique et se colore en rouge sous l'influence des acides concentrés, sulfurique et chlorhydrique. Il est vraisemblablement identique au corps brun déjà trouvé (page 76).

Recherche des composés du groupe du furane.

10 centimètres cubes de B sont neutralisés au carbonate de soude puis épuisés à l'éther. La solution éthérée est agitée avec

du bisulfite afin d'enlever les aldéhydes, puis séchée sur le sulfate de soude.

La solution étant exempte d'humidité, on chasse l'éther puis on distille. On observe un palier très net vers 115°-120° puis vers 140°, température à laquelle passe un liquide vert pâle. Ces deux portions, celle passant au-dessous de 130° et celle distillant au-dessus de 140° donnent très nettement et très fortement la réaction du copeau de sapin. Il est vraisemblable que nous sommes en présence de triméthylfurfurane P.E. 115°-120° (88) et de tétraméthylfurfurane P.E. 140°-150° (89), mais les quantités recueillies ne permettent pas une identification certaine.

PRODUIT B

Essais quantitatifs

Dosage de l'acidité.

20 centimètres cubes de B sont neutralisés au carbonate de soude titrée. On distille à sec : résidu B.r, distillat B.d.

On déplace les acides des sels de B.r. par l'acide sulfurique, puis on distille à sec. Dans le distillat, on dose l'acidité par la potasse normale.

Pour neutraliser 20 centimètres cubes de B, 76 cc. 2 de potasse (N) sont nécessaires ce qui correspond pour la totalité de B à 32 grammes d'acide acétique.

Dosage du formol.

On utilise le distillat. B.d. Le formol y est dosé par alcalimétrie après oxydation en acide formique (page 59).

On dose de même l'aldéhyde dissoute dans l'eau du barboteur (p. 81).

En tout : 2 gr. 300 (1).

(1) Voulant vérifier la justesse du dosage et l'absence de formol, j'ai ajouté après l'opération quelques c.c. d'une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine, ce qui a produit un abondant précipité blanc. Ceci était d'autant plus surprenant que le réactif de Schiff restait parfaitement incolore, preuve certaine de l'absence de formol.

Ayant employé au cours du dosage de l'acide oxalique titré, j'ai ajouté un peu de chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution d'oxalate de soude, ce qui m'a donné le même précipité peu soluble dans l'eau, l'alcool froid où on le fait facilement cristaliser. PF = 214°.

Dosage du furfurol.

On neutralise 10 centimètres cubes de B par le carbonate de soude et on distille rapidement à sec. Le distillat est étendu à 20 centimètres cubes. On prélève 10 centimètres cubes sur lesquels on dose le furfurol par colorimétrie comme il est indiqué page 79.

Furfurol pour la totalité de B : 0 gr. 75.

Dosage des phénols.

10 centimètres cubes de B sont, après neutralisation au carbonate de soude, épuisés à l'éther. La solution éthérée est agitée avec 10 centimètres cubes de soude normale. On décante cette dernière et on y ajoute les quelques centimètres cubes d'eau ayant servi au lavage de l'éther.

On a donc une solution aqueuse des phénates alcalins. On l'additionne de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal et on épuise à l'éther.

La solution éthérée des phénols diluée de 10 centimètres d'alcool est titrée à la potasse $\left(\frac{N}{10}\right)$ en présence de phtaléine ; virage pour 5 cc. 2, ce qui correspond à 0 gr. 682 de phénol pour B.

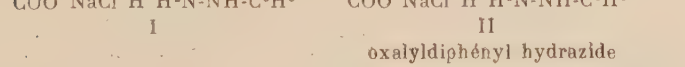
Le calcul a été fait en phénol mais ce corps n'a pas été identifié.

PRODUIT C

PE > 105°, poids : 44 gr. 4
volume : 41 centimètres cubes.

Liquide brun foncé à odeur forte d'acide acétique.

On a dû avoir la formation d'un des deux composés suivants :



I II

oxalyldiphényl hydrazide

Le composé II a été étudié par Fischer (90) qui indique comme point de fusion 274°.

Je n'ai pas trouvé de renseignements sur le composé I, ne m'étant du reste pas attardé à cette étude trop en dehors du sujet.

Essais qualitatifs.

20 centimètres cubes de produit C sont neutralisés par une quantité connue de carbonate de soude employé en excès.

Au fur et à mesure de la neutralisation le produit C qui était brun se divise en deux couches : l'une épaisse, goudronneuse, noire, et l'autre aqueuse.

On épuise le tout à l'éther ; on obtient finalement par décantation et filtration :

Une solution aqueuse C. a.
Une solution éthérée C. e.
Une masse goudronneuse C. g.

C. a.

Doit contenir les sels de soude des acides et la presque totalité du formol. Par distillation on obtient :

Un distillat C. a. d.
Un résidu C. a. r.

Recherche du formol.

Dans C. a. d. on recherche le formol par la réaction de Schiff à la fuschine bisulfitée : traces à peine sensibles.

Recherche de l'alcool méthylique.

Dans C. a. d. par la méthode de Denigés au méthylal : réaction négative.

Recherche des acides.

Le résidu C. a. r. est dissous dans l'eau, la solution est filtrée, puis évaporée. Ceci afin d'obtenir des sels de soude à peu près blancs.

On recherche l'acide formique sur le résidu :

a) Par la réaction au nitrate d'argent ;

b) Par la solution nitrique de bichromate.

Ces deux réactions sont négatives, donc absence d'acide formique.

Ce qui reste de C. a. r. est mis dans un ballon à distiller avec une quantité suffisante d'acide sulfurique pour déplacer tout

l'acide. On distille à sec. Après avoir vérifié l'absence d'acide sulfurique dans le distillat, on chauffe la totalité de ce dernier au bain-marie avec un excès d'oxyde de plomb.

Quand tout le liquide est évaporé, on extrait le résidu par l'eau froide. La solution est portée à l'ébullition ; un trouble se produit. On filtre rapidement.

Il s'est formé du propionate monobasique de plomb de formule $3Pb\ (C^3H^5COO)^2\ 4PbO$ (91), soluble à froid et reprécipitant à chaud. Dans la liqueur filtrée on caractérise l'acide acétique.

Le propionate de plomb est décomposé par un peu d'acide sulfurique dilué, on distille. Ce distillat doit contenir l'acide propionique.

a) Avec le perchlorure de fer on obtient une coloration rouge ;

b) Avec le nitrate d'argent formation d'un louche ;

c) Avec le nitrate mercureux obtention d'un léger précipité ;

d) Le reste du distillat est exactement neutralisé à la soude.

On ajoute un volume d'éther acétique parfaitement neutre et goutte à goutte une solution de perchlorure de fer à 5 %.

L'éther se colore légèrement en jaune, ce qui caractérise, d'après Agulhon, des traces d'acide propionique (92).

C. e.

La solution éthérée est séchée sur le sulfate de soude. On la distille lentement dans un très petit ballon. On recueille :

C. e. a $\quad PE < 145^o$
C. e. b $145^o < PE < 160^o$
C. e. c $\quad PE > 160^o$

Ces portions sont très faibles, sauf C. e. b : 1/2 centimètre cube environ.

Recherche des composés du groupe du furane.

Sur C. e. a. Réaction nettement positive du copeau de sapin.

Recherche du furfurol.

C. e. b. distille presque complètement vers 158°-160° (PE du furfurol 161°).

a) Une trace de C. e. b. produit avec le réactif à l'acétate de xylidine une coloration très intense.

b) Ce qui reste de C. e. b. est additionné de cinq fois son volume d'ammoniaque. Un précipité se forme rapidement. On attend une nuit avant de filtrer. La petite quantité de cristaux obtenue est traitée par l'alcool bouillant.

Les aiguilles qui se déposent par refroidissement fondent exactement à 117° qui est le P. F. de la furfuramide (110).

Recherche des phénols.

C. e. c. est composé de ce qui reste dans le ballon. C'est une résine brunâtre qu'on traite par l'éther. La solution éthérée présente une réaction positive très nette au réactif de Millon. Il y a donc des phénols, mais en si faibles quantités qu'on ne peut ni les doser, ni les identifier.

C. g.

Masse goudronneuse apparaissant dans le liquide C quand on le neutralise. Il s'agit soit d'un composé en solution dans l'acide acétique, soit d'une résine se formant sous l'influence de l'alcalinité du carbonate de soude.

La première explication doit être exacte car le même phénomène a lieu par neutralisation au carbonate de chaux ; cependant la résinification est nettement plus abondante quand on neutralise par la soude que par le carbonate de chaux, ce qui laisse croire au bien-fondé des deux hypothèses.

Fraîchement préparé, C. g. est noir-brun et élastique, abandonné à l'air il durcit et ne redevient plastique que chauffé légèrement (40°). Il s'étire facilement et offre l'aspect du caoutchouc. Il est insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, soluble dans l'acétone, les alcalis et les acides. On ne peut l'obtenir cristallisé. Sous l'influence des acides minéraux concentrés il rougit.

On le purifie par dissolution dans une solution alcaline et reprécipitation par l'acide sulfurique. Il faut neutraliser très exactement, sans quoi le produit se redissout très vite en milieu légèrement acide.

Le produit desséché est une poudre très foncée. Il n'a pas de point de fusion net et commence à se décomposer vers 240°-250°.

Il semble identique au produit déjà indiqué page 76 sous le nom de corps brun.

Essais quantitatifs

15 centimètres cubes de C sont neutralisés par une quantité connue de carbonate de soude titré. On agite avec de l'éther, on décante et on filtre. On obtient :

Une solution aqueuse C. a.
Une solution éthérée C. e.
Une masse goudronneuse C. g.

Dosage du corps brun.

C. g. est dissout dans l'acétone afin de récupérer les parties fixées sur le filtre, le décanteur, etc. On évapore dans un cristallisoir taré. Poids : 1 gramme, soit pour la totalité de C : 2 gr. 73

Dosage des acides.

La solution aqueuse C. a. est évaporée, le résidu placé dans un ballon à distiller est traité par l'acide sulfurique afin de déplacer les acides, puis on distille à sec comme à l'ordinaire. Le distillat est dilué à 100 centimètres cubes. On titre à l'aide d'une solution de potasse $\left(\frac{N}{10}\right)$ par la méthode du coefficient de partage.

On trouve pour 15 centimètres cubes de C :

6 gr. 93 d'acide acétique ;
0 gr. 49 d'acide propionique,

soit pour la totalité de C

18 gr. 94 d'acide acétique ;
1 gr. 34 d'acide propionique.

Dosage du furfurol.

C. e. est étendu à 100 centimètres cubes. On en prélève 50 centimètres cubes pour doser le furfurol. On verse la prise d'essai dans un volume d'eau à peu près égal et on chasse l'éther de façon à n'avoir plus que la couche aqueuse. On y dose le furfurol par colorimétrie, ainsi qu'il est décrit page 79.

Résultat : 1 gr. 96 de furfurol dans C.

Pour ce dosage j'avais essayé d'autres méthodes que celle indiquée et en particulier celles de Gunther et Follens (93) et de Stone (111). Les deux méthodes consistent à précipiter le furfurol par une solution titrée de phénylhydrazine, mais tandis

que Gunther et Follens emploient l'acétate d'aniline comme indicateur, Stone utilise la liqueur de Fehling.

Les résultats avec l'une ou l'autre méthode sont bons mais à condition de pouvoir faire plusieurs essais, c'est pourquoi elles furent abandonnées.

Dosage des phénols.

40 centimètres cubes de la solution C. e. sont agités avec 10 centimètres cubes de soude N, il se produit une abondante résinification due sans doute au furfurol. La solution alcaline est décantée. On décompose les phénates en ajoutant 10 centimètres cubes d'acide N et on agite avec un peu d'éther.

La solution ethérée est diluée d'alcool ; puis on titre avec une solution d'alcali $\left(\frac{N}{10}\right)$. On verse jusqu'au virage 5 cc. 8 de soude $\left(\frac{N}{10}\right)$, ce qui correspond pour la totalité de C à une quantité de phénol qui, exprimée en phénol ordinaire, serait 0 gr. 360. (Le phénol n'a pas été identifié.)

Groupe du furfurane.

Il est très difficile de doser les composés de ce groupe. 5 centimètres cubes de C sont saturés par le carbonate de soude et épuisés à l'éther. La solution éthérée est séchée après avoir été agitée en présence de bisulfite, puis de soude concentrée. On chasse l'éther et le produit restant est chauffé dans un très petit ballon avec un peu de sodium en fils.

Ce qui reste ne peut être que des hydrocarbures, mais en si faible quantité qu'il est impossible de distiller.

BILAN DE L'ETUDE DES BALLONS 3 ET 4

Ballon 3 25° < PE < 40° sous 12 $\frac{m}{m}$	140,2 gr.
Ballon 4 40° < PE < 55° —	56,1 gr.
	196,3 gr.

après rectification :

A PE < 90°	4,4 gr.
B 90° < PE < 105°	145,3 —
C PE > 105°	44,4 —
pertes	2,2 —

A PE < 90° 4,4 gr.
rectifié se divise en :

—A' PE < 60° poids 2,8 gr.	
Formol	0.008 —
Alcool méthylique	0,9 —
Acidité (en ac. acétique)	0,046 —
Acétate de méthyle	1,19 —
Acétone	traces
Groupe de furane	traces
Eau et indosé	0,656 —
—A'' 60° < PE < 82° poids 0,5	
Formol	0,03 —
Alcool méthylique	0,45 —
—A''' PE > 82° poids 0,5 est ajouté à B :	

B 90° < PE < 105°	145,3 —
A'''	0,5 —
	145,8 —
Acide acétique	32 —
Formol	2,30 —
Furfurol	0,75 —
Phénols	0,68 —
Acide formique	traces
Eau, groupe du furane, indosés	110.7 —

C	PE > 105° poids	44,4 gr.
	Corps brun	2,73 —
	Acide acétique	18,94 —
	Acide propionique	1,34 —
	Furfurol	1,96 —
	Phénols (en phénol)	0,360 —
	Groupe du furane, eau, indosé	18,94 —

ETUDE DU CONTENU DU BALLON N° 5

50° < PE < 110° sous 12 m/m Poids : 61 gr. 8
Volume 53 cc. 5

On rectifie, mais sous une pression de 12 millimètres et avec rentrée d'azote en utilisant l'appareil déjà décrit page 39. On fractionne en :

A	PE < 30°	5 gr. 25
B	30° < PE < 70°	8 gr. 10
C	70° < PE < 80°	5 gr. 75
D	80° < PE < 90°	6 gr. 18
E	90° > PE	

Le produit E est ce qui reste dans le ballon au-dessus de 90°.

En fait il faut trois rectifications pour bien séparer les produits. Les résultats donnés sont ceux de la troisième.

Afin d'avoir une plus grande quantité de chaque portion, on fractionne le contenu du ballon n° 6 et on réunit les produits de même point d'ébullition.

ETUDE DU CONTENU DU BALLON N° 6

PE > 110° sous 12 m/m Poids : 86 gr. 4

On rectifie dans le vide avec rentrée d'azote.

A	PE < 30° poids	9 gr. 40
B	30° < PE < 70°	2 gr. 90
C	70° < PE < 80°	0 gr. 58
D	80° < PE < 90°	0 gr. 09
E	90° < PE	

Finalement les liquides des ballons 5 et 6 sont divisés en :

A	PE < 30° (5, 25 + 9, 40)	14 gr. 65

B	$30^o < PE < 70^o$ (8, 10 + 2, 90)	11 gr.
C	$70^o < PE < 80^o$ (5, 75 + 0, 58)	6 gr. 33
D	$80^o < PE < 90^o$ (6, 18 + 0, 09)	6 gr. 27
E	$90^o < PE$	

Les portions A. B. C. D. sont à nouveau fractionnées sous la pression atmosphérique. Il y a en effet une moins grande tendance à la résinification quand les composés phénoliques à P. E. élevé contenus dans E sont éliminés.

Par exemple, dans les essais préliminaires la distillation sous la pression atmosphérique d'un produit ayant dans le vide un point d'ébullition de 55°-110°, c'est-à-dire sensiblement de même composition que le produit du ballon 5 laisse 46 % de brai, tandis qu'après distillation préliminaire dans le vide afin d'éliminer les parties phénoliques, le brai total n'est que de 14,2 %.

Il serait certainement préférable de faire toutes les distillations dans le vide mais il devient, dans ces conditions, trop difficile de séparer les différents constituants. Certains d'entre eux sont mal connus et je n'ai pu trouver leur point d'ébullition sous pression réduite.

On rectifie donc séparément les produits A. B. C. D. et on les fractionne en A'. B'. C'. D'. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau.

Produits rectifiés	FRACTIONS RECUEILLIES					
	A' PE < 120	B' 120-145°	C' 145-180°	D' 180-200°	E' PE > 200	Brai par différence
A (14 gr. 65)	14 gr. 65	(1) »	»	»	»	»
B (11 gr.)	2 gr. 67	2 gr. 28	3 gr. 66	»	»	2 gr. 39
C (6 gr. 33)	0 gr. 32	0 gr. 11	2 gr. 05	2 gr. 00	»	1 gr. 85
D (6 gr. 27)	»	0 gr. 25	0 gr. 47	2 gr. 25	2 gr. 10	1 gr. 20
	17 gr. 64	2 gr. 64	6 gr. 18	4 gr. 25	2 gr. 10	5 gr. 44

Le brai de chaque opération est calculé par différence. On le retire du ballon en le mettant en solution acétonique ; ces différentes solutions sont mélangées et conservées pour analyse ultérieure, ainsi qu'il a été dit page 58.

(1) Le produit A distillant sans résidu au-dessous de 120°, B est versé dans le ballon non nettoyé afin de récupérer la totalité de A.

PRODUIT A'

Poids : 17 gr. 64.

PE < 120° sous la pression atmosphérique. Fortement acide, légèrement jaune. Les produits distillant à cette température ayant fait l'objet dans ce travail de plusieurs essais qualitatifs, j'ai jugé inutile de les recommencer et suis passé immédiatement aux essais quantitatifs.

La totalité de A' est neutralisée par une solution titrée de carbonate de soude dont on emploie un excès. On épuise à l'éther et on décante :

Solution aqueuse A'. a.
Solution éthérée A'. e.

Dosage des acides.

La solution aqueuse est distillée à sec, on a :

Un résidu A'. a. r.
Un distillat A'. a. d.

Le résidu est composé de l'excès de carbonate de soude et des sels de soude des acides de A'.

On déplace ces acides par l'acide sulfurique titré, on distille à sec et dans le distillat, on dose les acides par la méthode du coefficient de partage.

Acide acétique : 4 gr. 035
Acide propionique : 0 gr. 541.

Le produit du dosage est évaporé à sec et dans ce résidu on vérifie la présence des acides acétique et propionique comme il est dit page 92.

Dosage du formol.

Le distillat A'. a. d. est étendu à 100 centimètres cubes. On dose le formol par colorimétrie sur une prise d'essai de 20 centimètres cubes.

Formol total : 0 gr. 400.

Dosage de l'alcool méthylique.

Une prise d'essai de 50 centimètres cubes de A'. a d. est traitée dans un flacon émeri par l'eau oxygénée en milieu alcalin. Après

neutralisation on distille avec un tube Lebel et on recueille les 20 premiers centimètres cubes dans lesquels on dose l'alcool méthylique par colorimétrie. Pour la totalité de A'. a. d. : 0 gr. 100.

D'autre part, la solution éthérée A'. e. est séchée plusieurs jours sur du sulfate de soude puis distillée. Ce qui passe au-dessous de 100° est étendu à 10 centimètres cubes avec de l'eau. On y dose l'alcool méthylique par colorimétrie. On trouve pour le tout 0 gr. 200. Donc alcool méthylique dans A' : 0.300.

Ce qui passe au-dessus de 100° lorsqu'on distille la solution éthérée, ne représente guère que 0 cc. 3. La majeure partie passe vers 127°-130°. La réaction du copeau de sapin est positive.

Cette portion sans doute impure abandonnée une nuit est retrouvée le lendemain visqueuse et noirâtre.

PRODUIT B'

$120° < PE < 145°$, poids : 2 gr. 64.

Produit acide, odeur forte, tache fortement la peau en brun en lui communiquant une odeur très persistante de fumée.

Il y a trop peu de produit pour pouvoir le diviser en deux portions, l'une réservée aux essais qualitatifs, l'autre destinée aux dosages.

Le produit neutralisé par du carbonate de soude titré est épuisé à l'éther puis décanté. On obtient :

Une solution aqueuse B'. a.
Une solution éthérée B'. e.

La solution aqueuse B'. a. est fortement colorée et présente l'odeur qui caractérisait B'. Des essais d'épuisement de B'. a. par la benzine, le chloroforme, n'ont donné aucun résultat.

B'. a. est distillé à sec :

Résidu B'. a. r.
Distillat B'. a. d.

— — — B'. a. r.

On le dissout dans 20 centimètres cubes d'eau. 10 centimètres cubes sont évaporés à sec, le résidu obtenu est épuisé à l'alcool. La presque totalité s'y dissout (acétate de soude soluble). On y verse de l'éther, 50 % environ, on a formation d'un précipité brun qui est recueilli et séché. Pour B' le poids de

cette résine est de 0 gr. 3. C'est un produit visqueux résultant vraisemblablement d'une résinification. Brûlé, ne laisse pas de cendres.

Dosage des acides.

Les 10 centimètres cubes restant de B'. a. d. sont évaporés à sec. On déplace les acides des sels de soude par l'acide sulfurique.

On dose par la méthode du coefficient de partage.

Résultats pour la totalité de B' :

Acide acétique : 0 gr. 357.
Acide propionique : 0 gr. 175.

Dans le distillat B'. a. d. on ne trouve pas trace d'aldéhydes ni de cétones, ni d'acides et il semble ne rien contenir d'autre que de l'eau.

La solution éthérée B'. é. est parfaitement séchée puis distillée dans un très petit ballon.

On obtient 0 gr. 6 d'un produit à odeur forte de fumée, de couleur vert clair, passant de 120° à 121°. Il reste dans le ballon un peu de brai qui est mis en solution acétonique.

Réaction très nette au copeau de sapin.

Nous sommes donc en présence d'un composé du groupe du furane et vraisemblablement du triméthylfurfurane dont le P. E. est 115°-120°.

L'identification certaine de ce composé est assez délicate. Le produit n'est vraisemblablement pas pur, et en faire l'analyse ne donnerait qu'une idée bien vague. J'ai préféré le transformer en γ dicétone suivant la réaction :

$$CH^3\text{-}C(=CH\text{-}CH^3)\text{-}O\text{-}C(=CH\text{-}CH^3) + H^2O = CH^3\text{-}C(=O)\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}C(=O)\text{-}CH^3$$

et caractériser ensuite la γ dicétone formée.

En effet, la rupture de la chaîne furanique est relativement simple, Paal et Diétrich (94) ont mis en évidence que le diméthylfurane symétrique se coupe par chauffage à 170° en tube scellé en présence d'eau « faiblement acidulée par HCl » ; bien que ces auteurs ne donnent pas d'autres détails, l'opération semble assez facile à réaliser.

Cette méthode fut employée par E. Fischer et Laycock dans l'analyse de l'huile de sucre (95) pour caractériser le diméthylfurfurane et le dérivé triméthylé.

Cependant ce procédé, d'après Jedlika et Pokorny (2), ne donne pas un bon rendement et il est préférable d'agiter à froid le triméthylfurfurane avec de l'acide concentré.

Un premier essai ayant montré que l'emploi de l'acide chlorhydrique concentré provoque une rapide résinification, on a opéré comme suit : On ajoute au produit placé dans un tube à essai 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique à 75 % (1 cc. H_2O. 3 cc. HCl conc.). On agite dans un bain d'eau à 10°-12°, car au début il y a un léger échauffement. Peu à peu le liquide noircit. Après une demi-heure d'agitation on épuise le produit de la réaction par 5 centimètres cubes d'éther. On décante, on filtre, on chasse l'éther. Il reste un faible résidu sous forme d'une huile jaune.

Il n'y a pas assez de liquide pour pouvoir songer à en faire la dioxime, car il est vraisemblable qu'après purification il en resterait trop peu pour en prendre le P. F. ; il est plus simple de caractériser la présence d'une γ dicétone par la réaction de Knorr (96).

On dissout la γ dicétone obtenue dans 1 centimètre cube d'acide acétique ; d'autre part on dissout 0 cc. 5 de solution ammoniacale dans 1 centimètre cube d'acide acétique. On mélange les deux solutions et on fait bouillir pendant 30 secondes. On ajoute alors 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu et on fait bouillir à nouveau en disposant un copeau de bois de sapin, humecté d'acide chlorhydrique, dans les vapeurs. On obtient une coloration rouge intense du bois.

D'après Neuberg (97) et Schmidt et Schall (98) les composés qui émettent des vapeurs rougissant le copeau de sapin peuvent être divisés en quatre groupes :

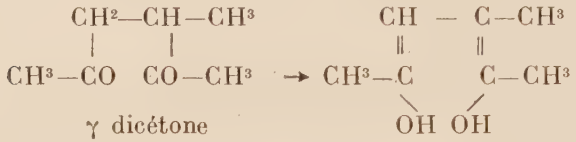
1° Les azotés donnant directement la réaction du pyrrol (pyrrol, indol, carbazol) ;

2° Les azotés qui ne rougissent le copeau de sapin qu'en se décomposant (certains amino-acides et les sels ammoniacaux des acides malique, oxybutyrique, pyruvique, lévulique, etc.) ;

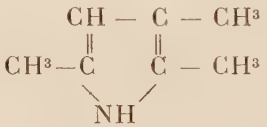
3° Les azotés qui ne fournissent du pyrrol que par chauffage en présence de poudre de zinc (dérivés nitrés des sucres, acides monoaminés, sels ammoniacaux des acides tartrique, gluconique, oxalique, malonique) ;

4° Les composés neutres oxygénés qui, chauffés avec de l'ammoniaque ou des dérivés ammoniacaux, se transforment en pyrrol (dicétones γ).

Il se fait les transformations successives suivantes :



γ dicétone — méthylacétonylacétone — forme énolique qui avec NH^3 donne



Triméthylpyrrol

On peut admettre que le produit qui était en solution éthérée passait à la distillation entre 120° et 121° et pesait 0 gr. 6, était en majeure partie composé de triméthylfurane, seul composé d'un point d'ébullition voisin de 120°, présentant la réaction du copeau de sapin et pouvant, par transformation en γ dicétone et cyclisation ultérieure, donner un dérivé pyrrolique.

PRODUITS C' D' E'

Ces trois portions sont à nouveau rectifiées avec soin et fractionnées. A noter la difficulté qu'on éprouve pour séparer par distillation les différents constituants, puisque dans C', dont le point d'ébullition est compris entre 145° et 180°, on retrouve des produits passant normalement vers 100°.

C' D' E' sont donc fractionnés en A". B". C". D". Le brai restant est pesé par différence puis mis en solution acétonique. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Produits rectifiés	FRACTIONS RECUEILLIES				
	A" 97°-145°	B" 145°-167°	C" 167°-195°	D" PE > 195	Brai par différence
C' (6 gr. 18)	1 gr. 64	1 gr. 64	1 gr. 53	0 gr. 9	0 gr. 47
D' (4 gr. 25)	0 gr. 24	0 gr. 28	0 gr. 96	1 gr. 92	0 gr. 85
E' (2 gr. 10)	0 gr. 06	»	0 gr. 22	1 gr. 54	0 gr. 28
	1 gr. 94	1 gr. 92	2 gr. 71	4 gr. 36	1 gr. 60

PRODUIT A''

PE < 145°, poids : 1 gr. 94.

Réaction nettement acide. On ne peut, par suite de la trop faible quantité, faire des essais qualitatifs puis d'autres quantitatifs.

1° Dosage des acides.

La totalité de A'' est neutralisée par 100 cc. 9 de soude $\left(\frac{N}{10}\right)$ ce qui en acide acétique équivaut à 0 gr. 605.

On épuise la solution neutralisée à l'éther. Après décantation on obtient :

Une solution aqueuse A''. a.
Une solution éthérée A''. e.

——A''. a.

Evaporée à sec, laisse un résidu devant être composé de sels d'acides gras.

On y caractérise l'acétate par les procédés déjà décrits, mais alors que l'on s'attendrait à trouver de grandes quantités de propionate on n'en peut déceler que des traces par les méthodes décrites page 92.

——A''. e.

La solution éthérée est séchée sur le sulfate de soude puis on chasse l'éther. Il reste 0 gr. 6 de produit d'odeur assez agréable. Un accident en ayant fait perdre à peu près la moitié, il fut impossible d'en faire une étude approfondie.

La réaction du copeau de sapin est très nette. De même la transformation en dicétone γ et l'identification de cette dernière par la réaction de Knorr, comme il est dit page 102, montrent qu'il est vraisemblable que nous sommes en présence de dérivés méthylés du groupe du furane.

PRODUIT B''

145° < PE < 167°, poids : 1 gr. 92.

Liquide verdâtre et acide. De même que pour A'' on mène de front les dosages et identifications.

Dosage de l'acidité.

On la dose rapidement à l'aide de soude $\left(\frac{N}{10}\right)$. Virage pour 87 cc. 2, ce qui correspond à 0 gr.523 exprimé en acide acétique. Le produit neutralisé est épuisé à l'éther.

Après décantation on a donc :

Une solution aqueuse B''. a.
Une solution éthérée B''. e.

B''. a.

La solution aqueuse est un peu verdâtre, malgré les épuisements à l'éther. Avec le réactif de Schiff on obtient une coloration intense, ce qui laisserait croire à la présence d'une aldéhyde. La pureté de l'éther est vérifiée. Malgré les divers essais d'épuisement auxquels je me suis livré, la solution aqueuse n'a abandonné son produit ni à la benzine, ni au chloroforme.

Par distillation on obtient seulement un résidu brunâtre (s l de sodium et matière brune) et un distillat qui n'est plus réducteur.

Le résidu épuisé à l'acétone devient parfaitement blanc. La solution acétonique évaporée abandonne 0 gr. 2 de résine brune.

Dans les sels de soude on caractérise seulement l'acide acétique, pas de traces d'acide propionique ni d'acide butyrique.

B''. e.

La solution éthérée est nettement verdâtre. On étend à 50 centimètres cubes ; 25 centimètres cubes sont agités avec de l'eau qu'on chauffe légèrement pour chasser l'éther, puis on dose le furfurol par colorimétrie, comme il est dit page 79.

Résultat : 0 gr. 4 pour la totalité de B''.

Les 25 centimètres cubes restants de la solution B''. e. sont. évaporés au bain-marie dans une très petite capsule de verre On obtient 0 gr. 45 d'un produit verdâtre d'odeur très forte.

Comme d'après le dosage précédent il y a 0 gr. 2 de furfurol, le liquide vert doit peser 0 gr. 25, soit 0 gr. 5 pour B''.

Afin de séparer le furfurol, j'ai mélangé avec de l'ammoniaque pour former la furfuramide, malheureusement cette dernière semble être soluble dans l'huile verdâtre et je n'obtins qu'un magma qui du reste se résinifia rapidement.

PRODUIT C''

167° < PE < 195°, poids : 2 gr. 71.

Réaction acide, mais pas d'odeur d'acide acétique. Ce dernier recherché sur une goutte de produit n'est pas trouvé. Pas d'acide propionique ni d'acide butyrique.

Le réactif de Millon, donnant une réaction nettement positive, l'acidité semble due aux phénols.

Furfurol et méthylfurfurol.

Une goutte de produit sur un papier à l'acétate de xylidine donne une tache rouge, frangée de jaune, ce qui indique la présence de méthylfurfurol ; cependant la réaction n'est pas assez nette pour permettre d'affirmer cette présence.

La caractérisation du méthylfurfurol en présence du furfurol est très délicate, car en général la présence du dernier masque complètement le premier.

Avec la phloroglucine, le résultat est le même. On distingue difficilement le précipité rouge de méthylfurfurol phloroglucide en présence de furfurol qui donne un précipité foncé.

Maquenne (99) donne une réaction assez sensible pour la caractérisation du méthylfurfurol. On dissout une goutte de la liqueur contenant le méthylfurfurol dans 5 ou 6 centimètres cubes d'alcool à 90° et on ajoute avec précaution et sans secouer 1 centimètre cube d'acide sulfurique à 66° Bé. La surface de séparation devient bientôt verte, ce qui caractérise le méthylfurfurol.

Widtsoe et Tollens (100) se sont livrés à une étude critique de la réaction de Maquenne. Ils ont essayé d'éviter les colorations variées qu'on obtient toujours et qui gênent pour percevoir la coloration verte, seule caractéristique.

Ils obtinrent un bon résultat en mélangeant trois volumes d'alcool à 95 % à un volume d'acide sulfurique concentré. On chauffe avec précaution 5 centimètres cubes de ce réactif avec une goutte de méthylfurfurol.

Dans ces conditions on peut déceler 1/16 de centimètre cube de méthylfurfurol dans 10 centimètres cubes d'eau. En présence de furfurol il faut moins d'une partie de furfurol pour seize de méthylfurfurol pour que la réaction soit visible.

Voulant obtenir une sensibilité plus grande, Widtsoe et Tollens

ont imaginé le procédé spectroscopique suivant permettant de déceler dans 10 centimètres cubes 1/64 de goutte de méthylfurfurol en présence de deux gouttes de furfurol.

On ajoute à la solution contenant le méthylfurfurol un égal volume d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe quelques minutes vers 100°. On obtient un produit coloré en jaune et si on met le tube qui le contient devant la fente d'un spectroscope dirigé vers une flamme éclairante, on voit dans le spectre une raie sombre entre le vert et le bleu. « Cette raie est d'abord assez faible, mais elle devient rapidement plus large et plus obscure. Elle s'étend vers le violet pendant que le vert reste bien visible. En présence d'une plus grande quantité de méthylfurfurol la partie claire entre la bande et la zone violette disparaît très vite et à partir du vert l'absorption est complète.

La réaction de Maquenne ne donne rien de bien net avec C''. En opérant sur une goutte de C'' qu'on dilue de 1 centimètre cube d'eau, puis en ajoutant 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré, on obtient par chauffage une liqueur jaune qui, examinée au spectroscope, montre nettement la bande d'absorption dans le vert. Après quelques minutes on ne voit plus du spectre que la partie s'étendant du rouge au vert, la partie droite étant complètement cachée.

Ces essais nous permettent donc de conclure à la présence dans C'' de phénols, de furfurol et de méthylfurfurol.

Essais qualitatifs

1 gr. 5 de C'' sont neutralisés par de la soude $\left(\frac{N}{10}\right)$: 47 cc. 5, soit 0 gr. 81 de phénol dans C'' (phénol non isolé). On épuise à l'éther et on décante :

Solution aqueuse C''. a.

Solution éthérée C''. e.

La solution aqueuse C''. a. doit contenir les phénates alcalins en solution. On l'acidifie en y versant 4 cc. 8 d'acide sulfurique N. On épuise à l'éther. La solution éthérée C''. a. e. doit contenir les phénols.

Solution éthérée C''. e.

Après séchage sur sulfate de soude elle est filtrée et distillée. La presque totalité passe au-dessous de 187° (PE du méthylfurfurol).

On a :

Un distillat C''. e. d.
Un résidu PE > 186° C''. e. r.

— C''. e. d.

Liquide jaune vert, odeur agréable, poids : 0 gr. 300, soit (0 gr. 542 pour C''), commence à distiller vers 145° avec palier assez net à 161° (furfurol). Ce produit contient :

1° Du furfurol en assez grande quantité que l'on caractérise facilement par l'acétate de xylidine ;

2° Un dérivé du groupe du furfurane, car la réaction du copeau de sapin est très nettement positive.

— C''. e. r.

PE > 186°, poids : 0 gr. 1, soit 0 gr. 18 pour C'', reste dans le ballon sous forme d'un brai semi-liquide et vraisemblablement composé d'un mélange de méthylfurfurol et de résines provenant de ce corps. Le ballon est lavé à l'eau distillée (20 centimètres cubes environ) ; cette solution est filtrée.

a) 10 centimètres cubes sont traités par un égal volume d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe rapidement puis on examine au spectroscope. On voit très nettement la bande d'absorption caractéristique s'étendant vers le violet.

b) 5 centimètres cubes de solution traités par l'acétate de xylidine donnent une coloration nettement jaune.

c) Le reste, additionné de 5 centimètres cubes d'une solution alcoolique d'acide sulfurique concentré, prend nettement une coloration verte.

Ces trois réactions permettent d'affirmer la présence de méthylfurfurol. En définitive, dans la totalité de C'' il y a :

Une quantité de phénol suffisante pour neutraliser 85 cm. 8 de soude $\left(\frac{N}{10}\right)$ ce qui, calculé en phénol, donne 0 gr. 806.

Un mélange de furfurol, d'un dérivé non isolé du groupe du furane et d'un produit vert pesant ensemble 0 gr. 542.

Du méthylfurfurol, au minimum 0 gr. 180.

PRODUIT D''

PE > 195°, poids : 4 gr. 36, est ajouté à E, PE < 90° sous 12 m/m (page 98).

Ce produit doit renfermer surtout des phénols et des hydrocarbures à point d'ébullition élevé.

La totalité (E) est agitée avec 1.000 centimètres cubes de solution normale de soude décarbonatée. On épuise à l'éther :

Solution éthérée E. e.

Solution aqueuse E. a.

——**E. e.**

On lave avec quelques centimètres cubes d'eau qu'on ajoute à E. a. puis on filtre et on conserve pour étude ultérieure.

——**E. a.**

Solution fortement colorée en brun, contient beaucoup de résines en suspension. On libère les phénols en ajoutant 500 centimètres cubes d'acide sulfurique 2 N. On observe une abondante précipitation lors de l'addition de l'acide. On épuise à l'éther :

Solution éthérée E. a. e.

Solution aqueuse E. a. a.

——**E. a. e.**

Après lavage avec quelques centimètres cubes d'eau et filtration, est conservée pour l'étude des phénols qu'elle doit contenir.

——**E. a. a.**

Solution brune. Des morceaux de résines adhèrent au décanteur, d'autres flottent dans le liquide, ce qui rend la filtration longue et difficile.

Le filtre utilisé et ceux qui ont servi pour les solutions E. e. et E. a. e. sont lavés à l'acétone. On lave de même le décanteur et les récipients ayant contenu E, tous plus ou moins enduits de résines.

Les solutions acétoniques sont réservées. D'autre part, la solution aqueuse filtrée est évaporée dans un grand cristallisoir. Le résidu est composé de sulfate de soude et de produits résí-

neux. On l'épuise à l'acétone, ce qui est assez délicat, jusqu'à ce que le sulfate soit à peu près blanc. On réunit la solution acétonique obtenue à celles précédemment réservées provenant du lavage des filtres. On évapore le tout dans un cristallisoir taré.

Poids de la résine ainsi isolée : 29 gr, 82,

Après pesée, ce produit est remis en solution acétonique et ajouté aux résidus.

——**E. a. e.**

La solution éthérée est séchée. On remarque que, quoique limpide au début, elle dépose cependant au cours du séchage un enduit brunâtre sur le chlorure de calcium et sur les parois du récipient. On chasse l'éther.

Poids global des phénols : 43 gr. 58.

La totalité est rectifiée dans un ballon de Vigreux à distiller, sous pression réduite. On opère sous 13 millimètres, mais comme, en raison de la température assez élevée à laquelle est porté le ballon, le mastic de Golaz fond, on y pare en utilisant une solution épaisse de collodion dont on couvre l'extérieur du bouchon, ce qui permet d'obtenir un appareil parfaitement étanche.

On divise en :

A PE $<$ 130° sous 13 millimètres.
B PE $>$ 130° sous 13 millimètres.

Il est à noter qu'ayant tenté de faire cette distillation suivant le mode habituel, c'est-à-dire avec rentrée d'air, l'opération n'a pu être conduite normalement que jusqu'à un point d'ébullition situé vers 120°-125°, température à laquelle le tube capillaire s'est bouché. Le même fait s'étant produit à trois reprises, j'ai examiné au microscope l'extrémité du tube ; il était obturé par des résines. Ayant recommencé le même essai avec une rentrée d'azote, cette obturation ne se reproduisit pas, ce qui expliquerait pourquoi les distillations avec rentrée d'air donnent plus de brai que celles effectuées avec rentrée d'azote. Les résultats de ces essais montrent que l'oxydation ne se fait d'une façon appréciable qu'à une température assez élevée : 120°-130°.

Quand le produit distillé avec rentrée d'air est peu riche en composés résinifiables, l'oxydation se fait peu à peu, le produit oxydé étant réparti dans toute la masse. Résultat : plus grande teneur en brai.

Quand le liquide distillé est fortement concentré, l'oxydation est plus rapide ; le produit oxydé obture le tube capillaire.

Après rectification E. a. e. est donc divisé en :

A	PE < 130° sous 13 m/m	11 gr. 60
B	PE > 130° sous 13 m/m	24 gr. 98
Brais		7 gr. (par différence)

mis en solution acétonique et ajoutés aux résidus.

—A

Cette portion, d'après son point d'ébullition, doit contenir le phénol, le gayacol, etc., c'est-à-dire avoir sensiblement la composition de la créosote commerciale. L'odeur cependant est notablement différente.

Pour l'étude de ce produit, je me suis inspiré du remarquable travail de Béhal et Choay (113) sur la créosote.

Les éthers monométhyliques des diphénols donnant avec la strontiane des sels peu solubles ou insolubles dans l'eau et l'alcool méthylique, on additionne A de lait de strontiane fraîchement préparé. On abandonne 24 heures ; au bout de ce temps un dépôt très net s'est formé : précipité A. p., solution A. s.

On filtre pour isoler A. p., on le lave à l'eau, puis à l'alcool. On délaye dans l'eau le précipité strontianique (assez peu abondant) et on le traite par l'acide chlorhydrique concentré. Après 24 heures on épuise la solution à l'éther. La solution éthérée séchée abandonne par distillation 3 gr. 2 (A. p. e.) de monoéthers de diphénols. C'est trop peu pour tenter une séparation.

Recherche du gayacol.

1° $Fe\ Cl^3$.

Une goutte de réactif au perchlorure de fer dans une solution alcoolique diluée de A. p. e. (une goutte dans un centimètre cube) donne une magnifique coloration brun rouge foncé qui n'est pas caractéristique, le produit étant vraisemblablement un mélange de phénols.

Le gayacol doit donner avec le perchlorure de fer une coloration acajou.

2° Quelques gouttes de A. p. e. chauffées avec un mélange de chloroforme et de soude donnent une coloration rouge pivoine (114).

3° Une goutte de A. p. e. en présence d'une solution d'acide

nitreux produit une coloration rouge orangé caractéristique.

Ces trois réactions permettent de conclure à la présence de gayacol dans A. p. e.

Dosage du gayacol.

D'après la méthode Adrian (114) à l'acide nitreux.

1 centimètre cube de A. p. e. est agité deux minutes avec 40 centimètres cubes d'eau froide. On filtre ; on met 10 centimètres cubes de la solution obtenue dans un tube à essai. On ajoute deux gouttes d'une solution aqueuse de nitrite à 10 % puis une goutte d'acide azotique. Il se fait lentement une coloration jaune rougeâtre par suite de la faible teneur en gayacol. Après une demi-heure on compare au colorimètre l'intensité de teinte obtenue avec celle d'un témoin préparé simultanément.

Résultat : 0 gr. 120 de gayacol pour tout A. p. e.

Il est difficile de connaître la composition du restant de A. p. e. Aussi se borne-t-on à déterminer la teneur en méthoxyle.

On utilise la méthode de Zeisel (115). Elle repose sur la facilité qu'a le radical méthyle du groupe O-CH^3 à se transformer sous l'influence de l'acide iodhydrique bouillant en iodure de méthyle. De la double décomposition entre l'iodure de méthyle et une solution alcoolique de nitrate d'argent on déduit la quantité correspondante de O-CH^3.

D'après l'auteur, on pèse 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de substance qu'on introduit dans un petit ballon de 30 ou 50 centimètres cubes contenant 10 centimètres cubes d'acide iodhydrique. On chauffe au bain de glycérine jusqu'à ébullition de l'acide en évitant la surchauffe à l'aide de fragments de porcelaine.

Le ballon est muni d'un réfrigérant à reflux suivi d'un barboteur de Mohr contenant une suspension de 0 gr. 5 de phosphore rouge détruisant les traces d'acide iodhydrique et les vapeurs d'iode entraînées. Les vapeurs d'iodure de méthyle barbotent ensuite dans 50 centimètres cubes d'une solution alcoolique de nitrate d'argent également répartie dans deux récipients placés en série.

Afin de faciliter l'entraînement des vapeurs, l'ensemble de l'appareil est traversé par un courant de gaz carbonique lavé, à la vitesse d'environ trois bulles en deux secondes.

Le réfrigérant, destiné à condenser seulement les vapeurs

d'acide iodhydrique, tout en laissant passer celles d'iodure de méthyle, est traversé par un courant d'eau à 50°-60° (PE de HI = 127°, PE de CH^3I = 44°). De même le barboteur de Mohr est maintenu à cette température à l'aide d'un bain d'eau.

Le phosphore rouge, avant d'être utilisé, doit subir une purification assez délicate afin de le débarrasser des impuretés volatiles, ce qui nécessite une série de lavages à l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Aussi est-il préférable de le remplacer par une solution d'arséniate de potassium, ainsi que le recommande Grégor (116).

Les vapeurs d'iode et d'acide iodhydrique entraînées sont en effet parfaitement fixées par une solution fraîchement préparée d'une partie de carbonate de potasse et d'une d'acide arsénieux dans dix parties d'eau. Les autres modifications de Grégor : transformation du dosage pondéral en dosage titrimétrique ne sont pas recommandables ; les solutions titrées utilisées n'étant pas très stables.

L'acide iodhydrique doit être de densité 1,7 et ne pas contenir de composés sulfurés et phosphorés, ce qu'on vérifie par un essai témoin.

La solution de nitrate d'argent est préparée en dissolvant 40 grammes de sel fondu dans 100 centimètres cubes d'eau distillée ; puis on complète à 1.000 centimètres cubes avec de l'alcool absolu préalablement chauffé pendant plusieurs heures avec de la potasse caustique, afin de résinifier les composés aldéhydiques, puis distillé. On conserve la solution à l'abri de la lumière.

L'appareil étant monté, on introduit dans le ballon 10 centimètres cubes d'acide iodhydrique puis la substance et, pour éviter la surchauffe, une cloche de verre bien préférable aux fragments de porcelaine, cette dernière, de l'avis même de l'auteur, pouvant dans certains cas et par suite du sulfate de calcium qu'elle contient, engendrer de l'hydrogène sulfuré.

On chauffe le bain de glycérine jusque vers 125°. Vingt minutes après le début du chauffage un trouble apparaît dans le premier vase à nitrate d'argent puis le louche augmente. Le précipité a pour formule Ag I. $2NO^3$ Ag. Une heure environ après le début de la précipitation, la solution de nitrate d'argent se clarifie rapidement ; le précipité devient cristallin, ce qui indique la fin de l'opération.

On ajoute dans le second vase à nitrate d'argent dix parties

d'eau et s'il n'y a pas trouble on néglige l'iodure de méthyle qui a pu y être décomposé.

« Le précipité est lavé dans un bécher de 600 centimètres cubes avec dix parties d'eau environ, y compris l'eau de lavage ; on acidule alors par cinq à dix gouttes d'acide azotique étendu, puis on abandonne pendant une demi-heure au bain-marie bouillant. Le sel double $AgI.2NO^3Ag$ est ainsi complètement transformé en iodure d'argent facile à filtrer. On le filtre à la trompe, après refroidissement, dans un creuset de Gooch, puis on le sèche à 120°-130°.

« 100 parties en poids d'iodure d'argent correspondent à 13,20 parties en poids de méthoxyle (117). »

En opérant ainsi on trouve pour A. p. e. 21,59 % de OCH^3. La teneur du gayacol en méthoxyle étant de 25 %, ce résultat permet de conclure à la présence d'homologues supérieurs à poids moléculaires élevés tels que le propylgayacol (18,6 % de OCH^3).

La portion non utilisée de A. p. e. est mise en solution acétonique et ajoutée aux résidus.

A. s.

La solution obtenue après séparation des monoéthers des diphénols contient de l'eau de strontiane et divers sels phénoliques de cette base. On acidule nettement à l'acide sulfurique, la bouillie qui en résulte est, après dilution, épuisée à l'éther : A. s. e.

La solution éthérée est distillée : 4 gr. 3 de produit. C'est un tel mélange d'isomères qu'un fractionnement ne donne aucun résultat. D'autre part, Béhal et Choay durent fractionner jusqu'à vingt fois, au rectificateur Otto à cinq boules, la partie correspondante pour en séparer les principaux composés. A. s. e. est donc simplement divisé en deux parties :

A. s. e' PE $< 230°$
A. s. e'' PE $> 230°$

Dans chaque portion on a déterminé l'indice de méthoxyle :

A. s. e' 15.27 % $O.CH^3$
A. s. e'' 18.25 % $O.CH^3$

Le produit non utilisé est ajouté aux résidus.

La méthode de Ziesel ne s'appliquant pas exclusivement aux

éthers méthyliques, mais aussi aux éthers éthyliques, il convient de caractériser la nature du groupe alcoyle.

N'ayant pas suffisamment de substance pour caractériser l'alcoyle par la détermination du point d'ébullition de son iodure, j'ai opéré comme suit :

On remplace dans l'appareil de Ziesel précédemment décrit la fiole à solution alcoolique de nitrate d'argent par un tube à essai contenant 4 centimètres cubes de diméthylaniline fraîchement distillée. L'iodure formé réagit très facilement, le tube s'échauffe fortement après quelques minutes à froid ou brusquement quand on tiédit. Le mélange devient épais, visqueux, il ne se dissout qu'en partie dans l'eau. On filtre ; le filtrat traité par la soude diluée précipite en grosses masses jaunâtres. On filtre sur coton de verre. Après lavage à l'eau on dissout dans l'alcool bouillant. On traite la solution alcoolique par un courant de CO^2 qui précipite la soude sous forme de carbonate insoluble dans l'alcool. Après filtration à chaud il se dépose par concentration de belles paillettes nacrées.

Dans ces conditions, d'après Lauth (124) l'iodure de méthyle donne de l'iodure de triméthylphénylammonium P F 211° (125) et l'iodure d'éthyle de l'iodure de diméthyléthyphénylammonium PF 126° (126).

On peut donc, par détermination du point de fusion, connaître la nature de l'alcoyle dosé.

Les produits obtenus avec A. s. e' et A. s. e'' ont rigoureusement comme point de fusion 211°-212°, ce qui prouve l'absence dans ces produits d'éthers éthyliques.

B PE $>$ 230° sous 13 millimètres : 24 gr. 98.

Liquide jaune clair, odeur agréable de goudron.

On le rectifie soigneusement à l'aide d'un petit tube Lebel en divisant seulement en deux portions :

B' PE $<$ 255°
B'' PE $>$ 255°

Il est préférable de ne pas dépasser cette température car il y a facilement décomposition du produit B''.

La portion B' est rectifiée plusieurs fois. On arrive à éliminer peu à peu ce qui passe avant 250° qu'on ajoute aux résidus et ce qui passe au-dessus de 255° qui est joint à B''.

Finalement, on obtient 4 gr. 1 d'un liquide visqueux, jaune

pâle, distillant entre 250° et 254°. Dans un mélange de glace et de sel la viscosité augmente, mais il n'y a pas solidification nette.

On essaie de benzoyler par la méthode Schotten-Baumann (117). Le résultat n'étant pas satisfaisant, les essais suivants sont faits d'après la même méthode modifiée par Einhorn et Hollandt (118). La modification consiste essentiellement en ce que la benzoylation a lieu en milieu pyridinique. Les rendements sont, à mon avis, meilleurs et la technique simplifiée.

On dissout le phénol dans cinq à dix fois son poids de pyridine, on refroidit tandis qu'on ajoute le chlorure d'acide en quantité suffisante.

Après quatre heures le produit de la réaction est versé dans de l'acide sulfurique dilué et froid ; le produit acylé précipite, on le recueille par décantation ou filtration et après lavage à l'eau on le dissout dans l'éther.

La solution éthérée est agitée en présence d'une solution diluée de carbonate de soude afin d'éliminer l'acide benzoïque.

Quand la solution éthérée n'a plus aucune action sur le carbonate de soude, on la lave une fois à l'eau pure ; on la sèche. Le produit benzoylé est obtenu en chassant l'éther.

En opérant ainsi qu'il vient d'être dit sur 1 gramme de B' on obtient un produit pâteux à point de fusion mal déterminé. On réserve alors 1 gramme environ de B' et le surplus est benzoylé. On traite ensuite tout le benzoylate obtenu dans les deux opérations.

On utilise une sorte de très petit entonnoir à filtration sous pression réduite garni d'un filtre en papier. L'entonnoir est refroidi par une enveloppe extérieure qu'on peut garnir de glace.

Le produit de la benzoylation, solidifié dans un mélange de glace et de sel, est versé sur l'entonnoir refroidi par de l'eau glacée. On fait le vide et on laisse la température de l'enveloppe s'élever jusqu'à 20°. On élimine alors tout ce qui est liquide et on conserve ce qui fond à partir de cette température. On répète ces opérations à des températures de moins en moins basses et on arrive finalement, en éliminant chaque fois la fraction fondant la première, à un produit solide de point de fusion supérieur à 100°. Après cristallisation dans l'alcool éthylique le point de fusion est de 107° qui est celui indiqué par Hoffmann (119) pour le dérivé benzoylé de l'éther diméthylique du pyrogallol.

Il y a malheureusement fort peu de produit, moins d'un

gramme. On le met dans un tube de verre assez épais avec 5 centimètres cubes de soude 2N. On scelle le tube et on le chauffe trois heures dans un bain d'eau bouillante. On opère en tube scellé afin d'éviter l'action de l'oxygène.

On ouvre le tube. Le contenu est acidulé, lavé avec une solution diluée de carbonate de soude, puis épuisé à l'éther. La solution éthérée évaporée abandonne des cristaux fondant à 51°, ce qui est, d'après Hoffmann, le point de fusion de l'éther diméthylique du pyrogallol.

Afin de mettre en évidence l'existence des groupements méthoxyles, tout ce qui reste du produit obtenu est chauffé avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dans un petit tube scellé, au bain d'huile à 130° pendant deux heures. Après refroidissement, une assez grande pression existe dans le tube et le gaz qui s'en échappe à l'ouverture brûle avec la flamme verte du chlorure de méthyle, mais, par suite de la trop faible quantité traitée, on ne peut retrouver trace de l'acide pyrogallique qui devrait exister dans l'acide chlorhydrique.

Sur la petite quantité de B' précédemment réservée on fait les essais suivants :

1° Analyse quantitative.

0 gr. 293 de substance ont donné :0 gr. 6688 de CO^2 et 0 gr. 1745 d'H^2O.

Calculé pour $C^8H^{10}O^3$	C = 62.34	H = 6.49.
Trouvé	C = 62.25	H = 6.61.

2° Détermination du poids moléculaire.

0 gr. 433 de substance, 21 gr. 72 de benzène.
$\Delta t = 0°62$.

P. M. calculé pour $C^8H^{10}O^3$	154
trouvé	160

Ces résultats permettent d'affirmer que B' est presque exclusivement composé d'éther diméthylique du pyrogallol.

B'' : Produit distillant au-dessus de 255° sous pression atmosphérique. On le rectifie sous pression réduite à l'aide d'un petit ballon de Vigreux en opérant avec une rentrée d'azote. On sépare simplement en deux portions.

B_1'' PE < 147° sous 12 millimètres.
B_2'' PE > 147° sous 12 millimètres.
Brai : 3 gr. 05.

B_1''.

Liquide visqueux. On le distille à l'air libre en recueillant ce qui passe vers 260°-270°. Ce qui distille en dehors de ces limites est éliminé par une série de rectifications. On arrive finalement à 3 gr. 38 de liquide, passant surtout vers 263°-267°, jaune, odeur de goudron, très visqueux mais ne cristallisant pas nettement, même dans un mélange de glace et de sel.

Le produit est, après benzoylation, traité exactement comme il est dit pour B'. Il donne plus facilement un dérivé fondant vers 116°-117°. Hoffmann (120) indique comme point de fusion du benzoylate de l'éther diméthylique du méthylpyrogallol 118°. D'autre part le palier observé vers 145° sous 12 millimètres correspond au point d'ébullition du même produit sous cette pression, selon Rosauer (121).

La totalité du dérivé benzoylé est saponifiée avec les précautions déjà décrites pour B'. La solution est acidifiée et épuisée à l'éther.

On lave avec une liqueur diluée de carbonate de soude et on évapore la solution éthérée ; le résidu refroidi donne des cristaux jaunes fondant à 30° après séchage sur du papier filtre (29°-30° d'après Rosauer, 36° d'après Hoffmann).

On fait sur la petite quantité de cristaux obtenus les essais suivants :

1° Analyse quantitative.

0 gr. 294 de substance donnent : 0 gr. 6924 de CO^2 et 0 gr. 1895 d'H^2O.

Calculé pour $C^9H^{12}O^3$ C = 64.28 H = 7.14
Trouvé C = 64.22 H = 7.14

2° Détermination du poids moléculaire.

0 gr. 269 de substance, 21 gr. 64 de benzène $\Delta t = 0°36$.

PM calculé pour $C^9H^{12}O^3$ 168
Trouvé 172

Ces résultats permettent donc d'affirmer que B_1'' est presque exclusivement composé d'éther diméthylique du méthylpyrogallol.

B_2''.

PE > 147° sous 12 millimètres.

Il est très difficile de rectifier cette portion qui se décompose assez facilement.

Les produits de cette décomposition ont un point d'ébullition moins élevé ; ils sont très fluides et miscibles aux produits précédemment distillés qui sont, eux, très visqueux.

En un mot, c'est un véritable cracking et il est impossible de rectifier avec un tube Lebel. On distille donc dans un petit ballon en recueillant la première fois jusqu'à 290°, ce qui reste est joint aux résidus. On recommence plusieurs fois ces distillations de façon à se rapprocher le plus possible du palier situé vers 280°-285°.

On recueille finalement 2 gr. 50 d'un produit passant vers 280°-285°.

La totalité est benzoylée et traitée comme précédemment. On obtient finalement un benzoylate fondant vers 90°-92°, ce qui correspond selon Hoffmann (119) au dérivé benzoylé de l'éther diméthylique du propylpyrogallol. Sur les produits résultant de la saponification on fait les essais suivants :

1° Analyse quantitative.

0 gr. 2175 de substance donnent : 0 gr. 5362 de CO^2 et 0 gr. 1624 d'H^2O.

Calculé pour $C^{11}H^{16}O^3$	C = 67.35	H = 8.16
Trouvé	C = 67.23	H = 8.29

2° Détermination du poids moléculaire.

0 gr. 362 de substance, 21 gr. 55 de benzène.

$\Delta t = 0°41$.

P. M. calculé pour $C^{11}H^{16}O^3$	196
Trouvé	204

E. e.

Solution éthérée des composés neutres du goudron. Doit donc

contenir les carbures. Après séchage complet sur chlorure de calcium on chasse l'éther ; il reste 38 gr. 81 de produit E. e.

Cette portion est neutre à la phtaléine ; cependant, lors d'un précédent essai, la quantité décomposée au cours de la purification par le sodium de ce que l'on croyait être des carbures ayant été anormale, je fus amené à envisager la présence dans E. e. de phénols complètement éthérifiés et par suite insolubles dans la solution alcaline.

On divise donc E. e. en deux portions égales : l'une destinée à la recherche des éthers phénoliques, l'autre à la recherche des carbures.

1° Recherche des éthers phénoliques.

19 gr. 4 de E. e. sont chauffés en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré à 130° au bain d'huile pendant deux heures. On ouvre avec précaution. Le gaz qui s'échappe violemment brûle avec la belle flamme verte caractéristique du chlorure de méthyle. On évapore au bain-marie pour éliminer l'acide. On reprend par une solution alcaline en présence d'éther qui dissout en partie les carbures plus ou moins résinifiés.

La solution aqueuse brunâtre est acidifiée et épuisée à l'éther. Cette solution éthérée, après séchage, est distillée ; le résidu est brunâtre par suite de la présence de résines. On le met dans un petit ballon et on le distille dans le vide.

On recueille ce qui passe exactement vers 168°-170° sous 13 millimètres : E. e_1.

Les portions passant en dehors de ces températures sont réunies et forment E. e_2.

—— E. e_1.

On fait cristalliser ce produit dans l'eau puis dans le benzène bouillant. On obtient finalement de belles aiguilles blanches ; P. F. 133° constant après deux cristallisations successives, poids : 0 gr. 69.

Le point de fusion permet de croire à la présence du pyrogallol.

Réactions colorées du pyrogallol.

1° L'addition d'un centimètre cube d'un mélange de perchlorure de fer dilué et d'acétate de soude développe une belle

coloration bleue dans une solution d'un petit cristal du produit, dans un centimètre cube d'eau.

2° L'acide sulfurique vanilliné à 5 % prend une magnifique coloration rouge quand on y projette une particule de E. e_1.

Ces deux réactions caractérisent assez nettement la présence du pyrogallol (122).

Analyse quantitative de E. e_1.

0 gr. 1132 de substance donnent : 0 gr. 2378 de CO^2 et 0 gr. 0508 d'eau.

Calculé pour $C^6H^6O^3$	C = 57.14	H = 4.77
Trouvé	C = 57.28	H = 4.98

Détermination du poids moléculaire.

0 gr. 1242 de substance, 20 gr. 54 de benzène. $\Delta t = 0°22$.

P. M. calculé pour $C^6H^6O^3$	126
Trouvé	137

On peut donc admettre que E. e_1 est composé en majeure partie de pyrogallol, bien que le poids moléculaire trouvé soit un peu fort.

——E. e_2.

On soumet ce produit à une série de cristallisations fractionnées dans l'eau d'abord en décolorant au noir animal puis dans le benzène bouillant. Après de nombreuses cristallisations, on arrive à séparer deux produits très nettement différents.

A.	PF	127°-128°	= 0 gr. 33
B.	PF	79°	= 0 gr. 73

Ces points de fusion correspondent, selon Hoffmann, à ceux du méthylpyrogallol et du propylpyrogallol.

Identification de A. Analyse quantitative.

0 gr. 2314 de substance donnent : 0 gr. 5062 de CO_2 et 0 gr. 1252 d'H_2O.

Calculé pour $C^7H^8O^3$	C = 60	H = 5.71
Trouvé	C = 59.65	H = 6.01

Il n'y avait pas suffisamment de produit pour pouvoir faire une détermination du poids moléculaire. Il est vraisemblable

que le produit A contient une forte proportion de méthylpyrogallol, mais la caractérisation peut en être contestée.

Identification de B. Analyse quantitative.

0 gr. 2832 de substance donnent : 0 gr. 6663 de CO^2 et 0 gr. 1862 d'H^2O.

Calculé pour $C^9H^{12}O^3$	C = 64.28	H = 7.14
Trouvé	C = 64.16	H = 7.30

Détermination du poids moléculaire.

0 gr. 2702 de substance, 21 gr. 62 de benzène Δt = 0°39.

P. M. calculé pour $C^9H^{12}O^3$	168
Trouvé	162

Il semble que B est presque exclusivement composé de propylpyrogallol. Les points de fusion, les compositions centésimales et les poids moléculaires trouvés pour B et ce phénol étant peu différents.

Pour conclure, E. e. insoluble dans une solution alcaline donne par chauffage en tube scellé avec l'acide chlorhydrique concentré une grande quantité de chlorure de méthyle. Dans la solution aqueuse on caractérise très nettement le propylpyrogallol, le pyrogallol et moins nettement le méthylpyrogallol. La présence de ces phénols à l'état d'éther triméthylique ne semble pas douteuse. Les quantités de phénols identifiées ne sont évidemment pas celles qui existaient dans E. e., des pertes énormes au cours des diverses cristallisations ayant profondément modifié les résultats. On peut cependant être quelque peu surpris de trouver dans E. e., dont le point d'ébullition est situé à plus de 200°, de l'éther triméthylique du propylpyrogallol, le point d'ébullition de ce corps étant situé selon Will (123), vers 164°. Il est vrai que cet auteur parle de l'éther du propylpyrogallol 1, 3, 4, 5, et que nous ne savons rien quant à la position des divers groupements du propylpyrogallol étudié.

Cependant Will a obtenu l'éther qu'il étudie en méthylant le dérivé diméthylé du propylpyrogallol extrait du bois.

Quoi qu'il en soit, dans la moitié de E. e. étudiée, on a, après traitement à l'acide chlorhydrique isolé :

0 gr. 69 de pyrogallol correspondant à 1 gr. 84 d'éther triméthylique dans la totalité de E. e. ;

0 gr. 33 de méthylpyrogallol correspondant à 0 gr. 85 d'éther triméthylique dans la totalité de E. e. ;

0 gr. 73 de propylpyrogallol correspondant à 1 gr. 82 d'éther triméthylique dans la totalité de E. e.

Dans la seconde moitié de E. e. primitivement réservée on recherche les carbures.

Afin de les séparer des éthers triphénoliques on chauffe, en présence de sodium en fil, la portion étudiée près de son point d'ébullition jusqu'à ce que la réaction primitivement très violente se soit calmée. On distille : le distillat passe de 200° à 250°, il est jaune et d'odeur faible, poids : 8 gr. 5.

On recherche la présence des carbures non saturés à l'aide d'une solution très diluée de permanganate. Il y a décoloration très nette. Afin de séparer les hydrocarbures saturés des non saturés, j'ai suivi la méthode d'Edeleanu qui consiste à agiter le mélange avec l'anhydride sulfureux liquide. Celui-ci dissout seulement les composés non saturés. On les récupère ensuite par simple évaporation du solvant. Cette méthode, utilisée dans le raffinage des pétroles, fut employée au laboratoire par A. Pictet et Bouvier (127) et par A. Pictet et Gaulis (32) (1).

La technique est la suivante : On utilise un entonnoir à décanter cylindrique fortement refroidi à l'aide d'une enveloppe extérieure contenant un mélange de glace et de sel composé de façon à obtenir —20° environ (P. E. SO^2 = —10°). On introduit dans l'entonnoir à décanter les hydrocarbures étudiés puis un volume double d'anhydride sulfureux liquide. On rend bien homogène à l'aide d'un agitateur en verre en forme de piston auquel on donne un mouvement de va-et-vient, puis on laisse reposer une heure. Les hydrocarbures non saturés sont dissous dans le gaz sulfureux, tandis que les saturés surnagent.

On décante. On laisse évaporer à l'air la solution sulfureuse qui abandonne les hydrocarbures non saturés, un peu humides, le refroidissement produit par l'évaporation du solvant déterminant une condensation d'eau.

Cette méthode, simple et pratique, ne m'a tout d'abord pas donné de bons résultats. Par suite vraisemblablement d'une faible quantité d'éthers non détruits, la totalité du produit traité

(1) Je tiens à remercier tout spécialement M. le professeur A. Pictet, qui m'a fort aimablement donné de précieux conseils pour cette séparation.

se dissolvait dans l'anhydride sulfureux, ce qui laissait supposer la présence exclusive de carbures non saturés.

Après plusieurs purifications des hydrocarbures par le sodium, je suis arrivé à obtenir des produits ne contenant plus trace d'éthers et la séparation des carbures saturés et non saturés s'est parfaitement effectuée.

Pour la totalité de E il y avait 8 grammes de carbures non saturés et 9 grammes de carbures saturés ; malheureusement la quantité obtenue, la moitié, était trop faible pour permettre une séparation des différents constituants et leur analyse.

RESUME DE L'ETUDE DES BALLONS 5 et 6

Ballon 5	55° < P. E. < 110° sous 12 millimètres	61,80 gr.
Ballon 6	P. E. > 110°	86,40 —

Par rectification on divise en :

A'	PE < 120°, poids	17,64 —
	Acide acétique	4,04 —
	Acide propionique	0,54 —
	Formol	0,40 —
	Alcool méthylique	0,30 —
	Eau, indosés	12,36 —
B'	120° < PE < 145°, poids	2,64 —
	Résines	0,30 —
	Acide acétique	0,36 —
	Acide propionique	0,18 —
	Triméthylfurane	0,60 —
	Pertes	1,20 —
A''	97° < PE < 145°, poids	1,94 —
	Acide acétique	0,60 —
	Acide propionique	traces
	Groupe du furane	0,60 —
	Pertes et indosés	0,74 —
B''	145° < PE < 167°, poids	1,92 —
	Acide acétique	0,52 —
	Matière brune	0,20 —
	Furfurol	0,40 —
	Produit vert	0,50 —
	Indosés	0,30 —
C''	167° < PE < 195°, poids	2,71 —
	Phénols (en phénol)	0,81 —
	Furfurol	0,54 —
	Méthylfurfurol	0,18 —
	Pertes et indosés	1,18 —
D''	PE > 195°	
E	PE > 90° sous 12 millimètres.	

On sépare en :

Brais	29,82 gr.
Phénols	43,58 —
Triéthers et carbures	38,81 —
Phénols	43,58 —
Monoéthers des diphénols	3,08 —
Gayacol	0,12 —
Ethers diméthyliques du pyrogallol	4,10 —
Ethers diméthyliques du méthylpyrogallol	3,38 —
Ethers diméthyliques du propylpyrogallol	2,50 —
Triéthers et carbures	38,81 —
Carbures saturés	9 —
Carbures non saturés	8 —
Ethers triméthyliques du pyrogallol	1,84 —
Ethers triméthyliques du méthylpyrogallol	0,85 —
Ethers triméthyliques du propylpyrogallol	1,82 —

CHAPITRE VI

ANALYSE DES GAZ

Il est très difficile de recueillir les gaz qui prennent naissance au cours de la pyrogénation des bois sous pression réduite.

Quand la dépression est obtenue à l'aide d'une trompe à eau, les gaz sont entraînés, d'autre part l'emploi exclusif d'une trompe à mercure est impossible par suite du trop faible débit qui oblige à ne distiller que quelques grammes de bois. Enfin, quand on utilise une pompe à huile les produits gazeux sont partiellement dissous. C'est cependant ce moyen qu'utilisa Klason, sans donner du reste beaucoup de détails.

Dans un premier essai j'ai employé simultanément une trompe à eau et une trompe à mercure à l'aide de laquelle furent prélevés les gaz destinés à l'analyse.

Ce mode opératoire présentait le grave inconvénient de ne pouvoir permettre la mesure du volume gazeux dégagé. On en déterminait seulement l'ordre de grandeur ainsi qu'il suit :

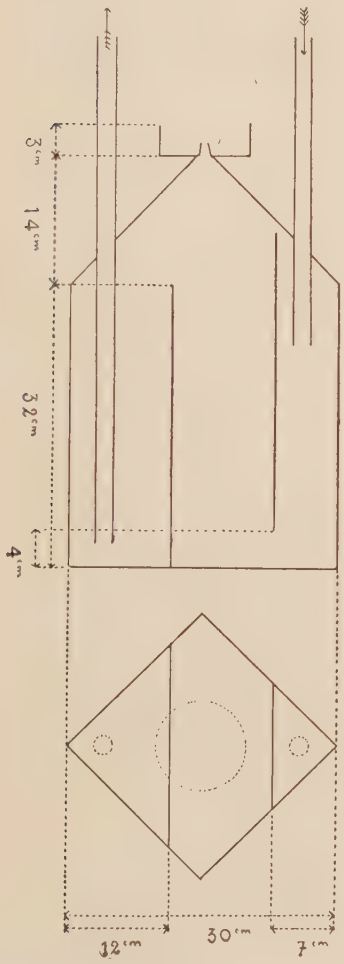
On remplaçait dans l'appareil à distiller le ballon contenant la sciure par un autre ballon de volume connu rempli d'air. On mettait ce dernier en communication avec la conduite de vide quand les deux trompes, à eau et à mercure, fonctionnant depuis un certain temps, étaient à leur régime normal. La fraction aspirée par la trompe à mercure était recueillie à l'aide d'une éprouvette graduée. On déduisait par différence avec le volume du ballon, compte tenu de la pression finale, la fraction aspirée par la trompe à eau. On avait donc à très peu près les rapports des débits des deux trompes ; rapport évidemment très approximatif et obtenu en négligeant un certain nombre de facteurs importants comme par exemple les variations de pression de l'eau.

Quoi qu'il en soit, les trompes étant ainsi « étalonnées », on

pouvait, en mesurant le volume gazeux aspiré par la trompe à mercure, déduire le volume total dégagé pendant une distillation. C'était évidemment un moyen très rudimentaire.

Les dernières analyses furent plus précises, grâce au groupe pompe trompe que m'avait très aimablement prêté M. le professeur Tourneux, de la Faculté des Sciences de Besançon.

Ce groupe, dont on trouvera la description détaillée dans le mémoire original (128), se compose essentiellement d'une pompe et d'une trompe. « L'eau est aspirée par la pompe au fond d'un réservoir et renvoyée dans ce réservoir par la trompe. »



Dans cet ensemble j'ai remplacé le réservoir par un dégazeur permettant de recueillir les gaz entraînés.

Il se compose simplement d'un récipient clos en tôle muni de cloisons en chicanes obligeant l'eau à circuler dans le sens des flèches (fig. 6).

Les sections sont telles que la vitesse de l'eau soit assez faible afin de permettre un dégazage parfait.

Le dégazeur est complètement rempli d'eau. Les gaz sont recueillis en A. L'ensemble pompe trompe et dégazeur fonctionne parfaitement et donne un vide de 12 à 13 millimètres.

Les gaz recueillis étant solubles dans l'eau, celle-ci en fut préalablement saturée à une température déterminée. Dans ce but, un certain nombre de distillations dans le vide furent faites en utilisant le groupe pompe trompe et en maintenant le dégazeur à une température aussi constante

que possible en l'immergeant dans un réservoir parcouru par un courant d'eau à 11°-12°.

Après chaque opération le volume gazeux recueilli était mesuré et analysé. Quatre opérations furent ainsi faites. Les volumes gazeux recueillis dans la troisième et la quatrième distillation ramenés à un même poids de sciure étant sensiblement les mêmes et, d'autre part, les compositions d'après l'analyse étant comparables, on pouvait admettre que l'eau du dégazeur était saturée à 12°.

Dans une cinquième opération, les gaz furent recueillis dans des flacons de cinq litres remplis d'eau salée saturée.

Les volumes gazeux mesurés avec les précautions habituelles étaient ramenés à 0° et 760 millimètres. Ce sont ces résultats qui sont donnés par le tableau de la distillation type, page 31. Dans cette distillation 165 gr. 5 de sciure sèche donnèrent $10^{l}920$ de gaz à 0° et 760 millimètres.

L'analyse de ces gaz fut faite rapidement au moyen de l'appareil d'Orsat et de la burette de Bunte, suivant le mode opératoire habituel.

D'autre part, l'absence d'acétylène fut vérifiée au moyen du réactif de Ludwig Ilosway (129), qui est excessivement sensible. On le prépare en dissolvant 0 gr. 5 de nitrate de cuivre dans un peu d'eau ; on y fait couler goutte à goutte 2 centimètres cubes d'ammoniaque à 20 % d'NH^3, on ajoute ensuite 1 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine, on complète à 25 centimètres cubes, on agite, il y a décoloration rapide et dégagement d'azote. Quelques centimètres cubes de ce réactif donnent, en présence de traces d'acétylène, une belle coloration rouge cerise plus perceptible pour les faibles teneurs que celle obtenue avec les sols cuivreux ordinaires utilisés généralement à cet effet.

Dans les gaz analysés aucune trace d'acétylène ne fut décelée, de même on ne put mettre en évidence la présence de dérivés éthyléniques par l'eau de brome.

La composition en volume des gaz, déterminée par l'analyse, est la suivante :

CO^2	41.5 %
CO	46.1 %
CH^4	5.2 %
H	4.1 %
O	0.3 %
N	2.8 %

D'autre part, dans cet essai, 165 gr. 5 de sciure ont donné :

88 grammes de goudron, soit 53.7 % ;

46 gr. 4 de charbon, soit 28.1 %,

rendements comparables à ceux des distillations de la page 32 au cours desquelles 1.241 gr. 5 de sciure furent distillés. On peut admettre que dans ces opérations la composition des gaz formés fut identique et que la quantité fut proportionnelle au poids de bois traité.

Le volume total des gaz dégagés était donc de :

$$\frac{10.920 \times 1.241,5}{165,5} = 82 \text{ litres}$$

Le poids de chacun des composants est donné par le tableau suivant :

		(1)	
CO^2	34l030	1.978	67 gr. 31
CO	37.802	1.250	47 25
CH^4	4.264	0.722	30 78
H	3.362	0.089	0 30
O	0.246	1.429	0 35
N	2.296	1.250	2 87
			148 gr. 86

La masse totale des gaz dégagés est donc de 148 gr. 86, soit 12 % du poids de bois sec.

Les gaz et pertes ayant été portés dans le tableau récapitulatif de la page 32 pour 234 grammes, les pertes ne sont finalement que de 85 gr. 14, soit 6,8 %.

COMPOSITION ELEMENTAIRE DES GAZ

	Poids	Composition centésimale			Poids des éléments			
		C	H	O	C	H	O	N
CO^2	67 gr. 31	27.27	»	72.72	18 gr. 36	»	48 gr. 95	»
CO	47 gr. 25	42.85	»	57.14	20 gr. 25	»	27 gr.	»
CH^4	30 gr. 78	75	25	»	23 gr. 08	7 gr. 70	»	»
H	0 gr. 30	»	»	»	»	0 gr. 30	»	»
O	0 gr. 35	»	»	»	»	»	0 gr. 35	»
N	2 gr. 87	»	»	»	»	»	»	2 gr. 87
	148 gr. 86				61 gr. 69	8 gr. 00	76 gr. 30	2 gr. 87
					148 gr. 86			

(1) Masse en grammes d'un litre de gaz à 0° et sous 760 m/m selon Haller (130).

Les goudrons obtenus au cours de ces opérations furent rapidement traités dans le but unique de rechercher et d'identifier parfaitement les carbures furaniques. Après neutralisation, traitement par la soude, le bisulfite et séchage en solution éthérée, les produits restants étaient distillés. La fraction passant avant 200° était traitée par le sodium, puis on fractionnait soigneusement. On a pu ainsi mettre très nettement en évidence la présence du sylvane PE 65°, du diméthylfurane PE 91°, du triméthylfurane 115°-120°. De 130°-140° passe vraisemblablement du tétraméthylfurane, mais par suite de nombreuses rectifications, cette portion s'est résinifiée et ni l'analyse, ni la détermination du poids moléculaire ne purent être faites.

Par suite des faibles quantités de sylvane et de diméthylfurane ces produits furent seulement caractérisés par leur point d'ébullition et la réaction du copeau de sapin. Par contre le triméthylfurane, plus abondant, fut analysé et la détermination du poids moléculaire put être faite. Les résultats permettent d'affirmer la présence de ce composé.

Quant au tétraméthylfurane, il semble plus abondant encore que le triméthylfurane, mais il n'a pu être convenablement caractérisé par suite de sa facile résinification.

Etude des résidus.

J'ai indiqué, page 58, que dans chaque opération, rectification, cristallisation, etc., les résidus ou les produits non identifiés étaient mis en solution acétonique.

D'autre part, le solvant étant susceptible de donner des composés de résinification, un tube témoin contenant un poids connu de brai fut préparé en même temps.

Avant de commencer l'analyse de la solution acétonique, le contenu de ce tube est évaporé. Le poids du résidu étant exactement le poids de brai introduit il n'y a donc eu aucune combinaison avec l'acétone.

L'ensemble des résidus acétoniques est évaporé dans un cristallisoir taré. Le produit obtenu pèse 77 gr. 7 et à la composition suivante : C = 64.14 %, H = 6.49 %, O = 29.37 %.

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS

A) **Analyse du bois de hêtre.**

Au cours de ce travail j'ai pu, après étude critique des méthodes habituellement utilisées, donner une analyse de bois de hêtre. A ma connaissance, il n'existait jusqu'à présent que les études faites sur le hêtre d'Allemagne par Schwalbe et Becker et König et Becker. Leurs résultats et les miens sont groupés page 26.

D'autre part, j'ai pu mettre en évidence la grande hygroscopicité du bois.

B) **Identification et dosage approximatif des produits obtenus par pyrogénation du bois de hêtre sous pression de 12 millimètres.**

Par distillation sous pression réduite de la sciure de hêtre, j'ai obtenu :

a) Du charbon ;

b) Des goudrons ;

c) Des gaz.

a) *Charbon.*

Le rendement en charbon sous pression réduite est de 28,7 %, tandis que sous la pression atmosphérique il est de 35 % environ (131).

Sa composition est la suivante :

C = 72.8 % H = 4.4 % O = 20.58 %, cendres : 2.22 %, c'est-à-dire sensiblement celle du charbon obtenu sous la pression atmosphérique à la même température.

En effet, l'analyse élémentaire, sans tenir compte des cendres, donne :

C = 74.45 %, H = 4.50 %, O = 21.05 %

et, selon Dupont (132), celle d'un charbon obtenu vers 300° est :

C = 73.20 %, H = 4.90 %, O = 21.90 %.

b) *Goudrons.*

Ils furent divisés par rectification en plusieurs fractions et chacune d'elles étudiée séparément. Le même produit ayant été identifié dans des portions différentes, j'ai groupé les résultats des opérations dans le tableau I (page 139).

Afin de vérifier les résultats obtenus, les composés isolés au cours de ce travail furent ramenés à leur composition élémentaire : C. H. O. N. et le poids total de chaque élément comparé à celui existant primitivement dans le bois.

Le tableau II donne la composition élémentaire des corps isolés du goudron. Sous le nom de brai acétonique, j'entends le produit analysé page 132.

Le tableau III groupe les résultats des analyses de chacun des produits de la pyrogénation : charbon, brai de rectification, produits liquides, gaz. Il met en évidence la perte de 42 grammes de produits liquides au cours de l'analyse.

Le tableau IV permet la comparaison, pour chaque élément, du poids contenu dans le bois traité et de celui déterminé par l'analyse des produits obtenus.

La perte globale de 151 gr. 24 porte surtout sur le carbone, mais il ne faut pas considérer les pertes pour chaque élément comme rigoureusement exactes. Dans chaque analyse, en effet, l'eau et les produits non isolés furent toujours comptés ensemble par différence. Il s'ensuit que des composés carbonés étant compris dans l'eau, la perte calculée est plus forte en carbone et moindre en hydrogène et oxygène qu'elle ne l'est en réalité.

Vu les difficultés d'isolement et le nombre des opérations, le chiffre des pertes est relativement faible. Les poids trouvés peuvent être considérés comme à peu près exacts pour l'alcool, l'acétone, le formol, les acides. Ils sont un peu faibles pour le furfurol et beaucoup au-dessous de la réalité pour le méthylfurfurol, les dérivés furaniques et phénoliques, c'est-à-dire pour les composés qui, ne pouvant être déterminés par des méthodes

analytiques, furent pesés sensiblement purs après un isolement toujours long, difficile et entraînant de nombreuses pertes. Ces pertes se retrouvent en partie à l'analyse élémentaire à la rubrique brai acétonique.

Quoi qu'il en soit, le formol, l'alcool méthylique, les acides formique et acétique, l'acétone, le diacétyle, l'acide propionique, le furfurol, le méthylfurfurol, l'acétate de méthyle, l'eau, le sylvane, le triméthylfurane, le gayacol, les éthers di et triméthyliques du pyrogallol, méthylpyrogallol, propylpyrogallol ont été caractérisés d'une façon certaine.

Les quinze derniers composés ne furent jamais signalés dans les produits de décomposition pyrogénée sous pression réduite. Klason (40), dans ses essais sur le bois de bouleau (pression de 4 à 8 %), a limité ses recherches au dosage des acides acétique et formique, de l'aldéhyde et l'alcool méthylique et de l'acétone. Ses résultats, ramenés au poids de la matière première sèche et sans cendres, sont comparables aux miens quant à l'ordre de grandeur tout au moins, car il s'agit de conditions (pression plus faible, condensation à l'air liquide) et surtout de bois différents.

	Klason	Trouvé
Acide formique	2.30	1.45
Acide acétique	7.05	7.38
Alcool méthylique	1.20	1.06
Aldéhyde méthylique	1.30	0.87
Acétone	0.03	0.02

Tout ce qui est autre que les produits dosés est englobé sous le nom de poix.

Tropsch (31), distillant entre autre chose du hêtre sous 4 à 8 millimètres, ne fait aucun dosage proprement dit, se bornant à différencier les éléments d'après leur solubilité dans l'eau et une solution alcaline diluée.

En ramenant le pourcentage en coke et goudrons au poids de hêtre sec sans cendres ses résultats sont les suivants :

	Tropsch	Trouvé
Coke sans cendres	26.2	28.2
Goudrons	63.7	52.8

Les chiffres pour le coke diffèrent peu, quant au meilleur rendement en goudron il tient vraisemblablement à l'emploi de l'air

liquide comme réfrigérant (mes pertes à la distillation étant de 6,8 %).

Connaissant maintenant les quantités approximatives des produits formés sous la pression à laquelle j'ai opéré, il serait intéressant de faire des essais sous une pression plus élevée, ce qui permettrait de se rendre compte du processus complet de la décomposition pyrogénée du bois. Cependant un certain nombre de composés isolés présentent un grand intérêt et j'y reviendrai plus loin.

c) *Gaz.*

La pyrogénation du bois produit moins de gaz sous pression réduite, 12 %, que sous pression normale, 15.79 % (131) à 21,66% (133). Quant à la composition, le tableau ci-dessous permet de comparer les résultats de Klason (40), colonne I, sous 8 millimètres, et les miens colonne II.

Les résultats sont sensiblement les mêmes pour CO et CO^2, mais ils diffèrent très notablement pour C^2H^4 que je n'ai pu identifier et pour CH^4 que je trouve plus abondant. Enfin j'ai décelé très nettement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote que l'auteur cité ne signale pas.

La colonne III donne la composition des gaz obtenus sous pression atmosphérique (131). Les chiffres s'entendent poids du gaz comparé au poids du bois sec sans cendres.

La colonne I est relative au bouleau et les colonnes II et III au hêtre.

	I	II	III
CO^2	5.95	5.45	10.90
CO	3.28	3.83	4.22
CH^4	0.91	2.49	0.47
C^2H^4	0.20	»	0.20
H	»	0.02	»
O	»	0.03	»
N	»	0.23	»

Enfin le tableau suivant permet de comparer les résultats de Bergstrom (134), colonne I, sous pression atmosphérique, et les miens colonne II. Ces chiffres donnent le pourcentage en volume.

	I	II
CO^2	50 à 56	41.5
CO	28 à 30	46.1
CH^4	11 à 18	5.2
C^2H^4	2 à 3	»
H	0.5 à 1	4.1
O	»	0.3
N	»	2.8

Il est difficile de comparer les résultats obtenus sous pression réduite et sous pression atmosphérique, sauf pour la teneur en CO^2 et pour celle en H qui sont : la première plus faible et la seconde plus forte sous pression réduite que sous pression atmosphérique.

Pour les autres constituants, il est impossible de conclure les chiffres de Bergstrom et Klason différant notablement. Quant à l'azote, la grande étanchéité de l'appareil rend très improbable son origine atmosphérique par rentrée d'air.

C)**Mise en évidence, dans les goudrons, de composés importants.**

a) Le formol est abondant. D'autre part, on ne le trouve qu'à l'état de traces dans les goudrons obtenus sous pression atmosphérique. Il semble que ce fait vérifie l'hypothèse de Duchemin (135) sur la formation des brais et résines par condensation des phénols et des aldéhydes. Le formol doit, à mon avis, jouer là un rôle primordial.

b) Les résultats de Klason et les miens concordent à peu près quant à la teneur en alcool qui, sous pression réduite, est un peu faible ; je crois que, sous pression atmosphérique, une partie de l'alcool est formée par hydrolyse des éthers phénoliques sous l'influence des acides.

c) L'acétone n'existe pas, selon Klason, dans les goudrons obtenus dans le vide cathodique. J'en ai trouvé de faibles quantités sous 12 millimètres. Ce composé provient-il de l'acide acétique ? Je n'ai pu obtenir de résultats certains quant à la décomposition de l'acide acétique en utilisant le charbon de bois comme catalyseur, mais les recherches ne furent pas poussées et cette question très complexe demeure entière.

d) 54 % du poids de l'oxygène total du bois servent à former l'eau, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique.

e) La présence de quantités notables de dérivés du furane est d'un grand intérêt et rend vraisemblable l'existence du noyau furanique dans un des constituants du bois. Enfin, peut-être les dérivés cétoniques qui existent dans le goudron obtenu sous pression normale proviennent-ils de l'hydrolyse de ces composés.

f) La partie phénolique des goudrons semble être presque exclusivement composée d'éthers méthyliques du pyrogallol et de ses homologues, sans trace d'éthers éthyliques.

Il est vraisemblable que le noyau pyrogallique, comme celui du furane, existe dans un des composants du bois.

Enfin, le phénol n'ayant pu être décelé, le gayacol et les monoéthers n'étant qu'en faible quantité alors que les éthers di et triméthyliques sont abondants, on est en droit de supposer que ces composés prennent d'abord naissance et, par coupure de la chaîne latérale, hydrolyse (peut-être sous l'influence de l'acide acétique), donnent à leur tour les di, puis les monoéthers et les homologues inférieurs qui, sont abondants dans les produits obtenus sous pression atmosphérique.

g) Fraps (136), dans un travail faisant autorité, prouve que « l'huile de bois » contient un mélange de séries homologues des différentes classes de composés ; acides saturés jusqu'à l'acide caproïque, aldéhydes correspondantes, nombreuses cétones, etc.

Pour conclure, je crois que les produits qui se forment dans la pyrogénation sous pression réduite sont beaucoup moins nombreux : acides acétique et formique, aldéhyde formique, composés à noyau furanique ou pyrogallique. De ces composés dérivent par hydrolyse, coupure, condensation, éthérification, l'ensemble complexe obtenu par pyrogénation des bois sous pression atmosphérique.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DE

	Formol	Alcool méthylique	Diacétyle	Acide formique	Acide acétique	Acide propionique	Furfurol	Méthylfurfurol	Acétone	Acétate de méthyle	Corps brun
Ballon I											
A''									0 g. 80		
B'		1 g. 60									
B''			0 g. 40	0 g. 10							
Ballon II											
A	1 g. »	9 g. 31	1 g. 20	1 g. 59	0 g. 65				1 g. 73		
B	6 g. 30	0 g. 50		15 g. 80	21 g. 70				0 g 20		
C	0 g. 60			0 g. 45	12 g. 20		0 g. 30				0 g. 35
Ballons III et IV											
A'	0 g. 008	0 g. 90			0 g. 05					1 g. 19	
A''	0 g. 03	0 g. 45									
B	2 g. 30				32 g.		0 g. 75				
C					18 g. 94	1 g. 34	1 g. 96				2 g. 73
Ballons V et VI											
A'	0 g. 40	0 g. 30			4 g. 04	0 g. 54					
B'					0 g. 36	0 g. 18					
A''					0 g. 60						
B''					0 g. 52		0 g. 40				
C''							0 g. 54	0 g. 18			
D'' et E											
	10 g. 638	13 g. 06	1 g. 60	17 g. 94	91 g. 06	2 g. 06	3 g. 95	0 g. 18	2 g. 73	1 g. 19	3 g. 08

Eau et pertes	Sylvane	Triméthylfurane	Phénol	Gaïacol	Ethers diméthyliques			Ethers triméthyliques			Non identifiés (1)	Total
					Pyrogallol	Méthylpyrogallol	Propylpyrogallol	Pyrogallol	Méthylpyrogallol	Propylpyrogallol		
											0 g. 70	1 g. 50
	0 g. 40											2 g. »
											0 g. 60	1 g. 10
4 g. 02												19 g. 50
85 g. 90												130 g. 40
10 g. 70												24 g. 60
0 g. 652												2 g. 80
												0 g. 48
110 g. 07			0 g. 68									145 g. 80
19 g. 07			0 g. 36									44 g. 40
12 g. 36												17 g. 64
1 g. 20		0 g. 60									0 g. 30	2 g. 64
											0 g. 60	1 g. 20
											0 g. 70	1 g. 62
			0 g. 81									1 g. 53
				0 g. 12	4 g. 1	3 g. 38	2 g. 50	1 g. 84	0 g. 85	1 g. 82		14 g. 61
243 g. 972	0 g. 40	0 g. 60	1 g. 85	0 g. 12	4 g. 1	3 g. 38	2 g. 50	1 g. 84	0 g. 85	1 g. 82	2 g. 90	411 g. 82

(1) Mis en solution acétonique.

Tableau II

COMPOSITION DES PRODUITS LIQUIDES

Produits isolés		Composition centesimale			Poids des éléments (en gramm.)		
Noms	Poids (1)	C (2)	H (3)	O (4)	C (5)	H (6)	O (7)
Ald. formique	10 gr. 64	40 »	6.66	53.33	4.25	0.71	5.68
Alcool méthylique	13 gr. 06	37.50	12.50	50 »	4.90	1.63	6.53
Diacétyle	1 gr. 60	55.81	6.97	37.21	0.89	0.11	0.60
Ac. formique	17 gr. 94	26.08	4.34	69.57	4.68	0.78	12.48
Ac. acétique	91 gr. 06	40 »	6.66	53.33	36.43	6.06	48.57
Ac. propionique	2 gr. 06	48.64	8.11	43.24	1.00	0.17	0.89
Furfurol	3 gr. 95	62.50	4.16	33.33	2.47	0.16	1.32
Méthyl furfurol	0 gr. 18	65.45	5.45	29.09	0.12	0.01	0.05
Acétate de méthyl	1 gr. 19	48.64	8.11	43.24	0.58	0.10	0.51
Corps brun	3 gr. 08	55.10	4.73	40.17	1.70	0.14	1.24
Eau	243 gr. 97	»	11.11	88.88	»	27.12	216.85
Sylvane	0 gr. 40	73.17	7.31	19.31	0.29	0.03	0.08
Triméthylfurane	0 gr. 60	76.36	9.09	14.54	0.46	0.05	0.09
Acétone	2 gr. 73	62.07	10.34	27.59	1.69	0.28	0.76
Phénol	1 gr. 85	76.59	6.38	17.02	1.41	0.12	0.32
Gaïacol	0 gr. 12	67.75	6.45	25.80	0.08	0.01	0.03
Éther diméthylique du pyrogallol	4 gr. 10	62.34	6.49	31.17	2.55	0.27	1.28
Éther diméthylique du méthylpyrogallol	3 gr. 38	64.28	7.14	28.58	2.17	0.24	0.97
Éther diméthylique du propylpyrogallol	2 gr. 50	67.35	8.16	24.49	1.68	0.20	0.62
Éther triméthylique du pyrogallol	1 gr. 84	64.28	7.14	28.58	1.18	0.13	0.53
Éther triméthylique du méthylpyrogallol	0 gr. 85	65.93	7.69	26.38	0.56	0.07	0.22
Éther triméthylique du propylpyrogallol	1 gr. 82	68.57	8.57	22.86	1.24	0.16	0.42
Brais (acétoniques)	77 gr. 70	64.14	6.49	29.37	49.84	5.04	22.82
	486 gr. 62				120.17	43.59	322.86
					486.62		

Les chiffres des colonnes (5) (6) (7) sont évidemment les produits de (2) (3) (4) par (1).

COMPOSITION GLOBALE DES PRODUITS OBTENUS PAR DISTILLATION DU BOIS

Tableau III

Produits obtenus	Poids	Composition centésimale					Poids des éléments (en grammes)				
		C	H	O	N	Cendres	C	H	O	N	Cendres
Charbon	356 gr. »	72.8	4.4	20.58	»	2.22	259.16	15.66	73.26	»	7.90
Brai des rectifications	98 gr. 80	67.26	5.34	27.40	»	»	66.45	5.27	27.08	»	»
Produit solide	2 gr. »	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Produits liquides (Tableau II)	526 gr. 60	»	»	»	»	»	120.17	43.59	322.86	»	»
Gaz	148 gr. 86	»	»	»	»	»	61.69	8.00	76.30	2.87	»
Produits analysés	1.132 gr. 26						507.47	72.52	499.50	2.87	7.90
Total des composants	1.090 gr. 26						1.090 gr. 26				
Pertes à l'analyse	42 gr. »										

BILAN DE LA DISTILLATION ET DE L'ANALYSE

Tableau IV

	Composition centésimale					Poids des éléments (en grammes)				
	C	H	O	N	Cendres	C	H	O	N	Cendres
Bois distillé (1.241 gr. 5)	49.00	6.10	43.32	0.94	0.64	608.33	75.73	537.83	11.67	7.94
Produits obtenus						507.47	72.52	499.50	2.87	7.90
						100.86	3.21	38.33	8.80	0.04

Pertes à la distillation (page 000)[e] 85.14
Pertes à la rectification (page 000) ..... 24.10 } 151 gr. 24
Pertes à l'analyse (page 000) 42.00

BIBLIOGRAPHIE

1 L.-F. Hawley and L.-E. Wise : *The Chemistry of Wood*, 1926, page 199, Chemical catalog Co, 1926.
2 *Chimie Industrie :* Déc. 1925, janvier 1926.
3 Frémy : *Encyclopédie Chimique*, Dunod, 1883, t. IX.
4 Dragendorff : *Encyclopédie Chimique*, Dunod, 1885, t. X.
5 Wislicenus : *Koll. Zt. schr.*, 27, 209 (1920), d'après J. Michaud : Thèse Bordeaux, 1925.
6 Wilstatter : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XLVI, page 2401 (1913).
7 Hagglund : *Cell. Chem.*, t. IX, page 73 (1923).
8 Wenzl : *Pap. Fabrik.*, t. XXII, page 101 (1924).
9 Wender : *Z. anal. Chem.*, t. LIV, page 73 (1915).
10 Klason : *Cell. Chem.*, t. IV, page 81 (1923).
11 Schwalbe : *Pap. Fabrik.*, t. XXIII, page 175 (1925).
12 Powell and Whittaker : *J. Chem. Soc. Lond.*, page 358 (1924).
13 G. Dupont : *Distillation du bois*, Gauthier-Villars, éd., page 10 (1924).
14 Klason : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. LIII, page 1864 (1920).
15 Wilstatter und Kalb : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. LV, page 2637 (1922).
16 Persoz et Beltzer : *Matières cellulosiques*, Béranger, éd., page 1 (1911).
17 Schwalbe und Becker : *J. prakt. Chem.*, t. C, page 19 (1922).
18 Cross et Bévan : *La cellulose*, pages 95 et 195.
19 Kalb und. Schœller : *Cell. Chem.*, t. IV, page 37 (1923).
20 Schmidt-Groumann : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. LIV, page 1860 (1921).
21 Cross and Bevan : *J. Chem. Soc. Lond.*, t. LXXIX, page 366 (1901).
22 Green : *Chem. Cent. Blatt.*, t. III, page 321 (1906).
23 Irvine : *J. Soc. Chem. Ind.*, t. XLI, page 362 (1922).
24 Lichtenberger : *Dix ans d'efforts scientifiques et industriels*, Chimie Industrie (1924), page 162.
25 L.-F. Hawley and L.-E. Wise : Ref. 1, page 154.
26 Klason, Heidenstam und Norlin : *Z. Ang. Chem.*, t. XXII, page 1205 (1909).
27 Beltzer et Persoz : Réf. 16, page 43.
28 A. Pictet et Sarazin : *Helv. Chim. Acta*, t. I, page 87 (1918).

29 A. Pictet et Cramer : *Helv. Chim. Acta*, t. III, page 640 (1920).
30 Lichtenberger : Réf. 24, page 168.
31 Fischer und Tropsch : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. LVI, page 2418 (1923).
32 A. Pictet et Gaulis : *Helv. Chim. Acta*, t. VI, page 627 (1923).
33 L.-F. Hawley and L.-E. Wise : Réf. I, page 206.
34 Klason, Heidenstam und Norlin : *Z. ang. Chem.*, t. XXII, page 1205 (1909) ; t. XXIII, page 1252 (1910).
35 Palmer : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. VII, page 663 (1915) ; t. VIII, page 283 (1916).
36 Palmer and Cloukey : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. X, page 262 (1918).
37 C. Marillier : *La carbonisation des bois*, Dunod, page 51 (1924).
38 L.-F. Hawley and L.-E. Wise : Réf. 1, page 208.
39 Palmer : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. VI, page 790 (1914).
40 Klason : *J. prakt. Chem.*, t. XC, page 413 (1914).
41 Adams and Hilton : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. VI, page 378 (1914).
42 Aschan : *Bren. Chem.*, t. II, page 273 (1921) ; t. IV, pages 129, 193, 264 (1923).
43 C. Marillier : Réf. 37, page 47.
44 Sieber und Walter : *Pap. Fabrik.*, t. XI, page 1179 (1913).
45 L.-F. Hawley and E. Wise : Réf. 1, page 142.
46 Schorger : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. IX, page 561 (1917).
47 Ritter : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. XVI, page 943 (1924).
48 L.-F. Hawley and L.-E. Wise : Réf. 1, page 163.
49 Klason : *Cell. Chem.*, t. IV, page 81 (1923).
50 Muller und Hermann : *Pap. Fabrik.*, t. XXIV, page 185 (1926)
51 Schorger : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. IX, page 561 (1917).
52 Wurtz : *Dictionnaire*, t. II, page 767.
53 Reichenbach : *Ann. Chim. Phy.*, t. L, page 69 (1832).
54 Béhal et Valeur : *Chimie organique*, Doin, page 303 (1901).
55 O. Piloty : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXXV, page 3099 (1902).
56 G. Denigés : *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, page 465 (1909).
57 G. Denigés : *Chimie Analytique*, Maloine, page 798 (1920).
58 G. Denigés : Réf. 57, page 53.
59 Pechmann : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXI, page 2751 (1888).
60 Trillat : C. R., t. CXVI, page 891 (1893).
61 G. Denigés : Réf. 57, page 173.
62 Tiele : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXVII, page 32 (1894).
63 Rimbach, d'après Weyl : *Les méthodes de la chimie organique*, Dunod (1919), t. I, page 435.
64 Dittmar, d'après A. Haller : *Memento du chimiste*, Dunod, 2e éd., page 69.
65 Kishner, d'après : *Les tables des constantes*, vol. II, page 650.
66 G. Denigés : *J. Pharm. Chim.*, t. IX, page 7 (1899).
67 M. Klar : *Distillation du bois*, Béranger (1925), page 423.
68 Anwers, d'après : *Les tables des constantes*, vol. V, 2e partie, page 1407.

69 G. Denigés : *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, page 110 (1907).
70 Leys : *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, page 472 (1898).
71 Béhal : *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, page 747 (1900).
72 Delehaye : *Annales des falsifications*, page 386 (1910).
73 Péan de Saint-Gilles : *Ann. Chim. Phy.*, t. III, page 55 (1859).
74 A. Fouchet : *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, page 325 (1912).
75 Duclaux : *Traité de microbiologie*, Masson (1900), t. III, page 385.
76 Berthelot et Jungfleisch : *Ann. Chim. Phy.*, t. XXVI, page 396 (1872).
77 Berthelot et Saint-Martin : *Ann. Chim. Phy.*, t. XXVI, page 433 (1872).
78 Richet : C. R., t. LXXXIV, page 1514 (1877) ; C. R., t. LXXXV, page 155 (1877).
79 Garraud : *Thèse pharmacie Bordeaux*, 1897.
80 G. Denigés : Réf. 57, page 431.
81 Trillat : C. R., t. CXVI, page 891 (1893).
82 Stenhouse : *Ann. der Chem.*, t. CLVI, page 199 (1870).
83 Schiff : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XX, page 541.
84 Bertrand et Thomas : *Manipulations de chimie biologique*, Dunod (1919), page 141.
85 G. Denigès : *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, page 152 (1911).
86 Dumas : C. R., t. XXV, page 657 (1847).
87 Hofmann: *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XV, page 978 (1882).
88 W. Laycock : *Ann. des Chem.*, t. CCLVIII, page 230 (1890).
89 J. Sarasin : *Arch. Sc. phys. nat. Genève*, vol. XLVI, page 10 (1918).
90 Fischer : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXXV, page 3688 (1902).
91 Wurtz : *Dictionnaire*, 2e partie, page 1199.
92 Bertrand et Thomas : Réf. 84, page 143.
93 Gunther et Tollens : *Bull. Soc. Chem.*, t. V, page 357 (1891).
94 Paal und Diétrich : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XX, page 1077 (1887).
95 Fischer und Laycock : *Ann. des Chem.*, t. CCLVIII, page 230 (1890).
96 Knoor : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XIX, page 46 (1886).
97 C. Neuberg : *Chem. Cent. Bl.*, page 1435 (1904).
98 Schmidt und R. Schall : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XL, page 3002 (1907).
99 Maquenne : C. R., t. CIX, page 572 (1889).
100 Widtsoé und Tollens : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXXIII, page 143 (1900).
101 Ellett und Tollens : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXXVIII, page 492 (1905).
102 L.-F. Hawley and L.-E. Wise : Réf. 1, page 133.
103 Krober : *Arberhalden Handbuch der Biochemischen Arbeitmethoden*, pages 137-157.
104 L.-F. Hawley and L.-E. Wise : Réf. 1, pages 184-185.
105 Chevandier : Réf. 37, page 5.
106 Stenhouse : *Ann. der Chem.*, t. LXXIV, page 282.

107 Denigés : Réf. 57, page 55.
108 Bertrand et Thomas : Réf. 84, page 223.
109 Millon : C. R., t. XXVIII, page 40 (1849).
110 Wurtz : *Dictionnaire*, 1er suppl., page 844.
111 W.-E. Stone : *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, page 542 (1892).
112 W. Vaubel : *Z. ang. Chem.*, page 1125 (1900).
113 Béhal et Choay : *Bull. Soc. Chim.*, t. II, page 699 (1894).
114 Crolas et Moreau : *Précis de pharmacie chimique*, Maloine (1923), page 542.
115 Zeisel : *Monatsh. f. Chem.*, t. VI, page 989 (1885).
116 Grégor : *Monatsh. f. Chem.*, t. XIX, page 166 (1898).
117 Schotten-Baumann, d'après Weyl : *Les méthodes de la chimie organique*, t. III, page 791.
118 Einhorn : *Ann. der Chem.*, t. CCCI, page 95 (1898).
119 Hofmann : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XI, page 329 (1878).
120 Hofmann : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XII, page 1371 (1879).
121 Rosauer, d'après *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, page 992 (1899).
122 Crolas et Moreau : Réf. 114, page 547.
123 W. Will : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXI, page 2025 (1888).
124 Lauth : *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, page 448 (1867).
125 Weyl : *Les méthodes de la chimie organique*, t. III, page 575.
126 Ad. Claus und Howitz : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XVII, page 1324 (1884).
127 A. Pictet et M. Bouvier : C. R., t. CLX, page 629 (1915).
128 C. Tourneux : *Bull. Soc. Chim.*, t XLI, page 901 (1927).
129 L. Ilosway : *Ber. Dtsch. Chem.*, t. XXXII, page 2697 (1899).
130 A. Haller : Réf. 64, page 58.
131 Klason : *Z. ang. Chem.*, t. XXIII, page 1252 (1910).
132 G. Dupont : Réf. 13, page 39.
133 G. Dupont : Réf. 13, page 44.
134 Bergstrom, d'après Marillier : Réf. 37, page 57.
135 Duchemin, d'après Marillier : Réf. 37, page 55.
136 Fraps : *Am. Chem. Jour.*, t. XXV, page 26 (1901).

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 7

ANALYSE DU BOIS 16
Eau 16
Cendres 19
Cellulose 19
Lignine 21
Hemicellulose 23

DISTILLATION DE LA SCIURE 27

ANALYSE DU CHARBON 34

ANALYSE DES GOUDRONS 35
Rectification 41
Acétone caractérisation 46-55
Acétone dosage 59-75
Acétate de méthyle C 83
Acétate de méthyle D 86
Acide acétique C 58
Acide acétique D 61-70
Acide formique C 59-73
Acide formique D 61-70
Acide propionique C 92
Acide propionique D 100
Alcool méthylique C 48
Alcool méthylique D 49-60
Aldéhyde formique C 54-71
Aldéhyde formique D 59-85
Diacétyle C 51-58
Eau C 74
Furane C 50
Furane (triméthyl) C 90-102
Furfurol C 72-93
Gayacol C 112
Gayacol D 113
Méthoxyles (dosage des) 113
Méthylfurfurol C 107-109
Pyrogallol C 121
Pyrogallol diméthylé C 118
Pyrogallol (méthyl) C 122
Pyrogallol (méthyl) diméthylé C 119
Pyrogallol (propyl) C 122
Pyrogallol (propyl) diméthylé C 120

ANALYSE DES GAZ 128

CONCLUSIONS 133

BIBLIOGRAPHIE 145

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Exposé théorique et technique des méthodes de mesure de la concentration des milieux en ions hydrogènes.

Vu et approuvé :

Besançon, le 3 décemdre 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

T. CHAUDIER

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 16 février 1929

Le Recteur de l'Académie de Besançon

Président du Conseil de l'Université

ALENGRY

Imprimerie
Jacques et Demontrond
Besançon